



ESCOLA DE DOUTORAMENTO
INTERNACIONAL
EN CIENCIAS E TECNOLOXÍA

Fidel
del Río Pérez

Tese de Doutoramento

*Diseño, preparación y
caracterización de composites con
grafeno obtenido por exfoliación
de grafito como fase dispersa*

Santiago de Compostela, 2018



TESE DE DOUTORAMENTO

**DISEÑO, PREPARACIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE
COMPOSITES CON
GRAFENO OBTENIDO POR
EXFOLIACIÓN DE GRAFITO
COMO FASE DISPERSA**

Fidel del Río Pérez

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL EN CIENCIAS

E TECNOLOGÍA

PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA DE

MATERIAIS

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2018



Francisco Guitián Rivera, Profesor de la USC y Director del Instituto de Cerámica de Galicia, y

Mónica Gómez Boado, Investigadora contratada de dicho Instituto,

CERTIFICAMOS:

Que la presente tesis **“DISEÑO, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES CON GRAFENO OBTENIDO POR EXFOLIACIÓN DE GRAFITO COMO FASE DISPERSA”** corresponde al trabajo realizado por D. Fidel Del Río Pérez, en el Instituto de Cerámica, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que cumple con los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como directores de ésta no incurrimos en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

En Santiago de Compostela, a 15 de Marzo de 2018.

Francisco Guitián Rivera

Mónica Gómez Boado





DECLARACIÓN DO AUTOR DA TESE

DISEÑO, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES CON GRAFENO OBTENIDO POR EXFOLIACIÓN DE GRAFITO COMO FASE DISPERSA

D. Fidel del Río Pérez;

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De selo caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide coa versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

En Santiago de Compostela, a 15 de Marzo de 2018

Asdo: Fidel del Río Pérez



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría, tras finalizar esta etapa y este trabajo, pero anteponiéndolo a la presentación del mismo, mostrar mi más sincero agradecimiento a toda la gente que me ha ayudado, de manera inestimable, para que esta Tesis se haya convertido en realidad, y en particular:

Al Prof. Dr. Francisco Guitián, “Kiko”, porque sin la oportunidad que me brindó para desarrollar este trabajo en el Instituto de Cerámica de Galicia, y sin el apoyo y dirección que me ofreció, nada de esto habría ocurrido.

A la Dra. Mónica G. Boado, porque sin su co-dirección, ayuda, consejos y constancia, no se habría materializado esta Tesis.

Al resto de miembros del Instituto de Cerámica de Galicia, por su paciencia y porque sin ellos no habría tenido los materiales, los equipos, las técnicas ni los trucos necesarios para sacar adelante este trabajo.

A mis compañeros doctorandos, por los ánimos, la amistad y porque ojalá pronto recordemos todos esta etapa ya como Doctores.

Al personal de la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico (RIAIDT) de la USC, porque sin los resultados de los distintos análisis de numerosas muestras, no habría sido posible completar este trabajo.

Y, muy especialmente, a mi familia y amigos, porque han sido los que más han sufrido lo que una tesis supone, y porque sin ellos nada de lo anterior tendría ningún sentido.

A tod@s, y a los muchos que, seguro, injustamente me olvido y debería mencionar.... GRACIAS POR TODO....





ÍNDICE



1- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1- JUSTIFICACIÓN.....	4
1.2- OBJETIVOS.....	6
2- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1- MATERIALES Y CIENCIA DE MATERIALES.....	11
2.2- MATERIALES COMPUESTOS.....	13
2.3- MATERIALES COMPUESTOS GRAFENO/ALÚMINA.....	16
2.3.1- ALÚMINA.....	16
2.3.1.1- Tipos de Alúmina.....	16
2.3.1.2- Propiedades de las Alúminas.....	17
2.3.1.3- Obtención de la Alúmina.....	19
2.3.1.4- Fases cristalinas de la Alúmina.....	22
2.3.1.5- Métodos y mecanismos de refuerzo de la Alúmina.....	23
2.3.2- SINTERIZACIÓN.....	27
2.3.2.1- Sinterización en estado sólido.....	27
2.3.2.2- Mecanismos de transporte durante la sinterización.....	29
2.3.2.2.1- Mecanismos que conducen al crecimiento de grano.....	30
2.3.2.2.2- Mecanismos que conducen a la densificación.....	30
2.3.2.3- Cinética de sinterización.....	31
2.3.2.4- Variables que afectan a la sinterización.....	33

2.3.2.5- Crecimiento de grano.....	33
2.3.3- GRAFENO.....	35
2.3.3.1- Estructura y métodos de obtención.....	35
2.3.3.2- Caracterización del número de capas.....	40
2.3.3.3- Aplicaciones.....	45
2.3.3.4- Nanoplaquetas de grafeno y “Few-Layers- -Graphene” (FLG).....	46
2.3.3.4.1- Definición en el campo de los materiales compuestos.....	46
2.3.3.4.2- Producción.....	47
2.3.3.4.3- Nanoplaquetas de grafeno obtenidas por molienda y sonicación directa de grafito.....	49
2.3.3.4.4- Nanoplaquetas de óxido de grafeno.....	53
2.3.3.4.5- Choque térmico.....	55
2.3.3.5- Materiales compuestos cerámicos con nanoplaquetas de grafeno.....	56
2.3.3.5.1- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/SiO ₂	57
2.3.3.5.2- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/Si ₃ N ₄	59
2.3.3.5.3- Materiales de ZrO ₂ , ZrB ₂ , SiC y TaC con nanoplaquetas de grafeno.....	59
2.3.3.5.4- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/Al ₂ O ₃	61

2.3.3.5.5- Biomateriales con nanoplaquetas de grafeno.....	63
2.3.3.6- Propiedades mecánicas y posibles mecanismos de refuerzo por nanoplaquetas de grafeno en composites de Al ₂ O ₃	64
3- MATERIALES Y MÉTODOS.....	69
3.1- MÉTODOS.....	71
3.1.1- EXFOLIACIÓN DE GRAFITO ASISTIDA POR SURFACTANTE EN FASE ACUOSA PARA LA OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE FLG.....	71
3.1.1.1- Proceso de obtención y caracterización de suspensiones de FLG.....	75
3.1.1.2- Ultrasonificación.....	78
3.1.1.2.1- Baño de ultrasonidos de baja potencia.....	81
3.1.1.2.2- Sonda de ultrasonidos de alta potencia.....	84
3.1.1.3- Exfoliación por cizallamiento: Ultradispersión...	86
3.1.1.4- Molienda por atrición.....	94
3.1.2- CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES DE FLG.....	102
3.1.2.1- Espectroscopía UV-Vis.....	103
3.1.2.2- Espectroscopía Raman.....	107
3.1.2.3- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TGA).....	114
3.1.3- FABRICACIÓN DE COMPOSITES FLG/Al ₂ O ₃	116

3.1.3.1- Mezclado.....	118
3.1.3.2- Centrifugado, lavado y secado.....	120
3.1.3.3- Conformado.....	121
3.1.3.4- Sinterizado.....	124
3.1.4- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES	
FLG/Al ₂ O ₃	126
3.1.4.1- Densidad aparente.....	127
3.1.4.2- Propiedades mecánicas.....	129
3.1.4.2.1- Módulo de Young. Técnica de excitación por impulsos Buzz-o-Sonic®.....	129
3.1.4.2.2- Resistencia a flexión. Ensayo de flexión en 3 puntos.....	131
3.1.4.2.3- Dureza.....	132
3.1.4.2.4- Tenacidad de fractura. Método de indentación.....	133
3.1.5- MÉTODOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN.....	135
3.1.5.1- Difracción de Rayos X.....	135
3.1.5.2- Microscopía electrónica de barrido. SEM y FE-SEM.....	138
3.1.5.3- Microscopía electrónica de transmisión. TEM.....	142
3.2- MATERIALES.....	146
3.2.1- GRAFITO.....	146
3.2.2- ALÚMINA.....	150

3.2.3- DODECILSULFATO SÓDICO.....	152
3.2.4- METILCELULOSA.....	153
4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	155
4.1- MÉTODOS DE EXFOLIACIÓN DE GRAFITO ASISTIDA POR SURFACTANTE EN FASE ACUOSA PARA LA OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE FLG.....	157
4.1.1- ULTRASONICACIÓN DE BAJA POTENCIA: BAÑO DE ULTRASONIDOS.....	158
4.1.1.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación....	158
4.1.1.2- Concentración de FLG.....	162
4.1.1.3- Calidad del FLG.....	171
4.1.1.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG.....	172
4.1.1.3.2- Análisis del difractograma de Rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado.....	177
4.1.1.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM.....	178
4.1.2- ULTRASONICACIÓN DE ALTA POTENCIA: SONDA DE ULTRASONIDOS.....	181
4.1.2.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación....	181
4.1.2.2- Concentración de FLG.....	186
4.1.2.3- Calidad del FLG.....	195

4.1.2.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG.....	196
4.1.2.3.2- Análisis del difractograma de Rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado.....	199
4.1.2.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM.....	200
4.1.3- EXFOLIACIÓN POR CIZALLAMIENTO: ULTRADISPERSIÓN.....	203
4.1.3.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación....	203
4.1.3.2- Concentración de FLG.....	204
4.1.3.3- Calidad del FLG.....	213
4.1.3.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG.....	213
4.1.3.3.2- Análisis del difractograma de Rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado.....	216
4.1.3.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM.....	218
4.1.4- EXFOLIACIÓN POR MOLIENDA DE ATRICIÓN.....	221
4.1.4.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación....	221
4.1.4.2- Concentración de FLG.....	223
4.1.4.3- Calidad del FLG.....	232

4.1.4.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG.....	232
4.1.4.3.2- Análisis del difractograma de Rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado.....	235
4.1.4.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM.....	237
4.2- COMPARATIVA DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE EXFOLIACIÓN UTILIZADOS.....	239
4.2.1- CONCENTRACIÓN, RENDIMIENTOS Y TASA DE PRODUCCIÓN DE FLG.....	239
4.2.2- CALIDAD DE LAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO.....	247
4.3- SELECCIÓN DEL MÉTODO DE EXFOLIACIÓN DE CARA A LA PRODUCCIÓN DE COMPOSITES.....	252
4.3.1- MÉTODO COMBINADO DE OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE NANOPLAQUETAS DE GRAFENO.....	254
4.3.1.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación....	255
4.3.1.2- Concentración de FLG.....	255
4.3.1.3- Calidad del FLG.....	261
4.3.1.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG.....	262

4.3.1.3.2- Análisis del difractograma de Rayos X:	
Nivel de exfoliación alcanzado.....	265
4.3.1.3.3- Análisis microestructural de las	
nanoplaquetas: Microscopía TEM.....	266
4.4- MATERIALES COMPUESTOS FLG/Al ₂ O ₃	269
4.4.1- ELECCIÓN DEL PORCENTAJE DE ADICIÓN	
DE FLG EN LOS COMPOSITES.....	269
4.4.1.1- Revisión Bibliográfica.....	270
4.4.1.2- Ensayos previos.....	271
4.4.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES	
1% FLG/Al ₂ O ₃	273
4.4.2.1- Caracterización del polvo de partida.....	274
4.4.2.1.1- Determinación de la presencia y	
características de las nanoplaquetas	
de grafeno. Espectroscopía Raman.....	274
4.4.2.1.2- Determinación del porcentaje de FLG	
en el polvo. Termogravimetría.....	276
4.4.2.1.3- Análisis microestructural del polvo	
de partida. DRX, TEM y SEM.....	278
4.4.2.2- Caracterización del material compuesto	
sinterizado.....	282
4.4.2.2.1- Determinación de la presencia y	
características de las nanoplaquetas de grafeno.	
Espectroscopía Raman.....	282

4.4.2.2.2- Determinación del porcentaje de FLG en los composites sinterizados. Termogravimetría y análisis elemental.....	284
4.4.2.2.3- Determinación de las propiedades mecánicas.....	288
4.4.2.2.3.1- Densidad aparente.....	288
4.4.2.2.3.2- Contracción lineal.....	290
4.4.2.2.3.3- Módulo de Young.....	291
4.4.2.2.3.4- Resistencia a flexión.....	292
4.4.2.2.3.5- Dureza.....	294
4.4.2.2.3.6- Tenacidad de fractura.....	296
4.4.2.2.4- Determinación de la microestructura y mecanismos de refuerzo.....	298
5- RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	305
6- BIBLIOGRAFÍA.....	313
7- BIBLIOGRAFÍA GENERADA.....	331



INTRODUCCIÓN





1- INTRODUCCIÓN

Las cerámicas, como la alúmina (Al_2O_3), son ampliamente usadas en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, su estabilidad térmica y su resistencia química. Sin embargo, su fragilidad ha limitado de manera considerable su aplicabilidad y los campos y condiciones en las que han podido ser empleadas. Para superar esta limitación, se han propuesto y empleado diversos enfoques y estrategias de procesamiento. De entre ellas, la adición de una nanofase secundaria resistente y tenaz ha ido ganando popularidad en los últimos años, debido a las importantes mejoras que se han podido obtener en las propiedades mecánicas de las matrices cerámicas con pequeñas adiciones de estos nanorrefuerzos. Los refuerzos de Carbono, como los nanotubos de carbono o las fibras de carbono, han sido ampliamente estudiados como importantes adiciones basándose en su elevado módulo de Young. No obstante, el elevado coste de estos nanomateriales los convierte en poco competitivos para la fabricación masiva de composites.

Desde su descubrimiento y aislamiento en el año 2004, el grafeno ha recibido gran atención, convirtiéndose en uno de los materiales más estudiados debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, que lo convierten en un material con un gran potencial para numerosas aplicaciones. En concreto, debido a que las propiedades mecánicas del grafeno, entendiendo como tal no solo a una monocapa de átomos de carbono, si no a los agrupamientos de hasta 10 monocapas, son superiores a las de la alúmina, se desarrolló la idea de que la resistencia y tenacidad de matrices cerámicas de alúmina podrían mejorarse considerablemente utilizando grafeno como fase reforzante. El desarrollo de métodos de síntesis de grafeno escalables ha permitido que se pueda disponer de cantidades suficientes de este nanomaterial para poder ser usado como inclusión en nanocomposites cerámicos. En esta tesis, se han estudiado diversos métodos de obtención de grafeno, comparando los rendimientos ofrecidos por cada uno y analizando las características del grafeno obtenido en cada caso, para a continuación elegir el método más adecuado y estudiar el proceso de obtención de composites

grafeno/alúmina, considerando la funcionalización de la fase reforzante, el mezclado y conformado del composite y su tratamiento térmico, identificando y persiguiendo en cada etapa las condiciones más favorables para un posible producción masiva de materiales compuestos de alúmina reforzada con estructuras de grafeno. Por último, se estudiaron las propiedades de estos materiales, para comprobar las mejoras obtenidas con respecto al material monolítico de alúmina.

1.1- JUSTIFICACIÓN

Las continuas y crecientes necesidades, perseguidas desde hace más de 50 años e intensificadas en el Siglo XXI, de reducir el gasto energético y buscar procesos industriales de menor impacto ambiental, han motivado la consecución de nuevos y mejores materiales. Además, las tecnologías emergentes y la miniaturización de componentes han avanzado hacia el diseño de materiales con múltiples funcionalidades. En particular, en el campo de las cerámicas avanzadas, se demandan materiales con mejor desempeño, mayor resistencia a la fractura, características conductoras y que permitan la reducción de los costes de producción.

Una de las características clave de las cerámicas, y al mismo tiempo su mayor desventaja funcional, es su fragilidad. Siguiendo la teoría de Griffith, la resistencia mecánica de un material frágil solo se podrá aumentar mediante la reducción del tamaño de defecto crítico o con el incremento de su tenacidad. Claramente, el diseño de cerámicas más tenaces es una aproximación más interesante puesto que permite aumentar su fiabilidad. En este sentido, la tenacidad de fractura se puede aumentar añadiendo inclusiones como fibras, “whiskers”, plaquetas o partículas que generan mecanismos de disipación de energía e inhiben la propagación de la grieta.

El término “nanocomposite” se emplea para definir a aquellos materiales compuestos de más de una fase sólida donde al menos una de las fases presenta dimensiones en el rango de los nanómetros. Las extraordinarias propiedades del grafeno y el desarrollo de métodos de síntesis escalables para la obtención de estructuras tipo grafeno, han

hecho posible que estas nanoestructuras estén disponibles en las cantidades necesarias para ser usadas como inclusiones en materiales compuestos de matriz cerámica.

En el Instituto de Cerámica de Galicia (ICG) se trabaja desde hace más de 25 años en el estudio, diseño y desarrollo de nuevos y mejorados materiales cerámicos, y nuevos procesos de fabricación, englobando procedimientos de obtención, conformación y procesamiento térmico muy variados. Entre los numerosos trabajos realizados en el ICG se encuentran también estudios sobre materiales carbonosos (grafito, coque, brea,). Fruto de todo este esfuerzo investigador, en los últimos 15 años se han publicado más de 60 artículos en revistas científicas de alto impacto, se han defendido 17 tesis doctorales y se han obtenido 29 patentes nacionales e internacionales.

En este trabajo, se pretendió aplicar los conocimientos adquiridos tanto en el procesamiento de materiales cerámicos y fabricación de materiales compuestos, como en el campo del grafito y su aprovechamiento, para realizar un estudio sobre la viabilidad de la obtención de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno “prístino” empleando diferentes métodos de exfoliación directa de grafito, y la utilización y desempeño de estas estructuras de grafeno como refuerzo en materiales compuestos de matriz de alúmina.

Teniendo en todo momento presente la idea de un posible escalado y aprovechamiento industrial, se buscó la utilización de residuos de grafito como materia prima, así como métodos de procesamiento lo más económicos y respetuosos con el medio ambiente posible. En estas circunstancias, se pretendió la selección razonada del mejor método de producción de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno disponible, la aplicación de procedimientos sencillos y económicos para la fabricación de materiales compuestos cerámicos de matriz de alúmina reforzados con nanoestructuras de grafeno, y la determinación de las propiedades mecánicas de estos composites, con especial detalle en el tipo y características del refuerzo aportado por las nanoplaquetas de grafeno.

1.2- OBJETIVOS

Esta Tesis tiene como objetivo principal la fabricación de composites cerámicos de matriz de alúmina que posean como fase reforzante a estructuras de grafeno, obtenidas por exfoliación directa de grafito en fase acuosa y con ayuda de surfactante y la caracterización de los materiales obtenidos para comprobar la capacidad de las estructuras de grafeno obtenidas de actuar como refuerzo en los composites, y los mecanismos que manifiestan para ello. Para lograr este objetivo principal, se perfilan como necesarios todos los siguientes objetivos, que se han perseguido a lo largo del presente trabajo:

- Aplicar cuatro métodos de exfoliación de grafito en fase acuosa para la obtención de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno.
- Comparar los resultados ofrecidos por cada método en cuanto a producción de nanoplaquetas de grafeno y calidad de las mismas se refiere.
- Seleccionar el método que ofrezca el mejor compromiso entre producción y calidad para la obtención de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno en cantidades suficientes para la fabricación de composites de matriz de alúmina.
- Seleccionar el porcentaje de adición de nanoplaquetas de grafeno en la matriz de alúmina para la fabricación de los materiales compuestos.
- Seleccionar el procesamiento más escalable y sencillo posible para la fabricación de nanocomposites con matriz de alúmina y nanoplaquetas de grafeno como fase dispersa, comprobando el efecto del procesamiento en la calidad de las nanoplaquetas de grafeno.
- Evaluar la posibilidad de emplear sinterización convencional para la fabricación de los materiales compuestos.
- Caracterizar los nanocomposites obtenidos, evaluando la presencia y características de las nanoplaquetas de grafeno tras el tratamiento térmico, y realizar una comparación de las

propiedades mecánicas del material compuesto con las del material monolítico de referencia.

- Identificar los posibles mecanismos de refuerzo de las nanoplaquetas de grafeno en los composites.





REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA





2- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1- MATERIALES Y CIENCIA DE MATERIALES

Los materiales son la base para la mejora de las condiciones de vida y la productividad de los seres humanos, proporcionando hitos en el progreso de la humanidad. Ésta ha ido descubriendo y empleando materiales desde sus albores, y atendiendo a la historia de las civilizaciones, puede verse que su desarrollo se basó en el acceso a y uso de materiales, apoyándose para ello en las fuerzas productivas, la ciencia y la tecnología, y reflejando así la habilidad humana para entender y transformar la naturaleza. De esta forma, los grandes avances en las sociedades han ido ligados a los aumentos de la productividad relacionados con el descubrimiento de materiales que marcaron épocas en la historia de la humanidad y, por lo tanto, los materiales se han convertido en un símbolo del progreso de la civilización humana, marcando eras y evoluciones sociales.

La humanidad ha experimentado la edad de piedra, la edad del bronce o la edad del hierro. Hoy en día, con el rápido avance de la ciencia y la tecnología, los materiales juegan un papel fundamental en las economías nacionales, de tal manera que nuevos materiales son la base de nuevas tecnologías, y la ciencia de materiales, junto con la tecnología energética, las ciencias de la información y la biotecnología, se ha convertido en uno de los pilares de la ciencia y las sociedades modernas.

La ciencia de materiales es una disciplina integrada, íntimamente relacionada con un amplio abanico de otras disciplinas. Explica las propiedades macroscópicas de los materiales a través de su composición química y su estructura interna, y desarrolla una serie de principios para diseñar, producir y utilizar nuevos materiales con propiedades específicas. Fundamentalmente incluye tres grandes campos de conocimiento: desde el punto de vista químico, se estudia la relación entre la composición de un material y sus componentes, y entre estas composiciones y el desempeño del material, formulándose desde esta perspectiva posibles métodos de preparación. Desde el punto de vista físico, se estudia la relación entre la estructura interna

del material, sus propiedades y su desempeño. Atendiendo a los resultados dados por el estudio de los anteriores puntos de vista, los problemas técnicos relacionados con la preparación y aplicación de materiales son estudiados.

Existen distintos tipos de materiales, que básicamente se pueden dividir en tres grandes grupos, con propiedades claramente diferenciadas, en función de cómo están enlazados los átomos o moléculas que componen al material: los materiales metálicos, en los que elementos metálicos están unidos por enlaces metálicos; los materiales poliméricos, en los que elementos no metálicos están unidos covalentemente formando compuestos macromoleculares; y los materiales cerámicos, en los que elementos metálicos y no metálicos se encuentran combinados mediante enlaces covalentes, enlaces iónicos o una mezcla de ambos. Si un material está formado por un solo constituyente de alguno de los anteriores grupos, se habla de material monofásico. Si el material está formado por más de un componente perteneciente a uno de esos grupos, se denomina material polifásico, y si el material presenta más de un constituyente, pertenecientes a varios de los grupos mencionados, se tiene un material compuesto o composite.

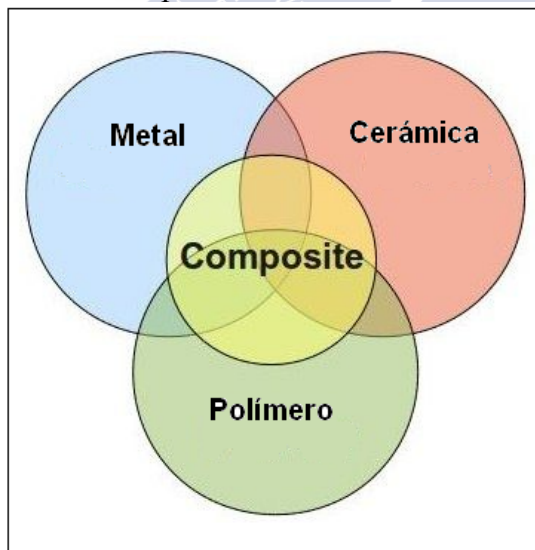


Fig. 2.1- Clasificación de los grandes grupos de materiales objeto de estudio por parte de la ciencia de materiales.

Por otra parte, atendiendo a su desempeño en servicio, existen dos tipos principales de materiales, los materiales estructurales y los materiales funcionales. Para los primeros, las propiedades mecánicas como resistencia, dureza, tenacidad,... son primordiales y se consideran especialmente, mientras que para los materiales funcionales, las propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas o térmicas poseen especial relevancia a la hora de su puesta en funcionamiento y su desempeño.

2.2- MATERIALES COMPUESTOS

El creciente desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha ido ligado a una mayor demanda de materiales que posean una serie de características especiales. Si bien ciertas industrias, como la aeroespacial, del transporte o la militar, lideraron la demanda de estos materiales, hoy en día su aplicación se encuentra extendida a prácticamente todos los sectores industriales, en los que las aplicaciones más innovadoras hacen surgir necesidades antes inexistentes. En ocasiones se trata de aplicaciones nuevas, mientras que a veces se tienen las mismas aplicaciones ya existentes bajo entornos de servicio más comprometidos para el material.

En este sentido, los requisitos son cada vez más exigentes, demandándose materiales ligeros que sean a la vez duros, fiables, resistentes a la corrosión o abrasión, etc.... Generalmente sucede que la mejora de una de estas propiedades o un valor alto de la misma, conlleva un perjuicio para otra, de tal manera que, por ejemplo, los materiales resistentes son normalmente muy pesados, o los materiales duros son, a menudo, frágiles. Para resolver esta situación se dio en emplear el principio de acción combinada, que indica que al mezclar de modo adecuado distintos materiales se podrá sacar provecho conjuntamente de las diferentes ventajas individuales de cada uno de ellos [1].

Se denomina composite a cualquier material multifásico que muestre en sus propiedades una combinación significativa de las propiedades de sus fases constituyentes [1]. Bajo este punto de vista, muchos materiales naturales, como los huesos o la madera, pueden ser considerados composites, al igual que ciertos materiales usados desde

hace siglos, como los aceros perlíticos. Habitualmente, sin embargo, se reserva el término composite para los materiales fabricados artificialmente, con fases químicamente distintas de tal manera que presenten una interfase definida. Siguiendo esta acepción, no cabe incluir dentro de la categoría de composites a las aleaciones o los compuestos naturales.

Las distintas fases que forman parte de un material compuesto se agrupan en dos grandes bloques, y cada una de ellas permite, a su vez, una clasificación de los composites. A la fase continua y que rodea completamente al resto de fases se le denomina matriz, mientras que las demás fases reciben el nombre de fase(s) dispersa(s). Las propiedades del material están determinadas por las propiedades de las fases constituyentes, por sus cantidades relativas, y por la forma, orientación y distribución de la fase dispersa. De esta manera, y en función de la tipología de la fase dispersa, se presentan composites reforzados por partículas, reforzados por fibras y composites estructurales, mientras que en función de la naturaleza de la matriz se tienen composites de matriz metálica (“Metal Matrix Composites”, M.M.C.), polimérica (P.M.C.) o cerámica (C.M.C.).

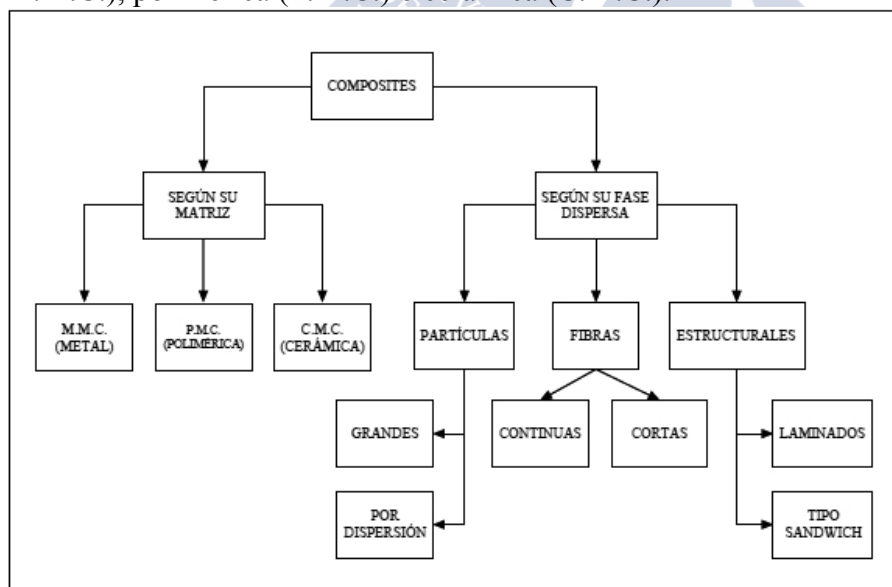


Fig. 2.2- Clasificación de los materiales compuestos.

Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en materiales reforzados con partículas grandes y materiales consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término “grande” se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la interfaz matriz-partícula. Un caso importante y muy común de material compuesto reforzado por partículas grandes es el hormigón, formado por una matriz de cemento hidratado y arena y grava como partículas “grandes”.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas, con diámetros de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia mecánica y la dureza. El caso de los materiales compuestos reforzados con grafeno, como los tratados en esta tesis, es un ejemplo de composites reforzados con nanopartículas dispersas.

Un material compuesto estructural, por su parte, está formado por combinaciones de materiales homogéneos, de manera que sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino también de la geometría del diseño de los elementos estructurales. Los compuestos laminares, los cuales poseen una dirección preferente con elevada resistencia, y los paneles sándwich, que poseen caras externas

fuertes separadas por una capa de material menos denso, o núcleo, son dos de los grupos de compuestos estructurales más comunes.

Finalmente, se encuentran los composites reforzados con fibras, en los que, en la fase dispersa, la dimensión de los refuerzos en una dirección determinada es mucho mayor que en las otras dos. Los composites reforzados con fibras se subdividen según la longitud de éstas en composites con fibras continuas y composites con fibras cortas o discontinuas, si bien muchos otros factores son relevantes, como la orientación de las fibras, su concentración o el tipo de unión con la matriz.

2.3-MATERIALES COMPUESTOS ALÚMINA/GRAFENO

2.3.1- ALÚMINA

2.3.1.1- Tipos de Alúmina

El óxido de aluminio existe en varias formas cristalográficas, siendo la más común de ellas el corindón. Este óxido es el componente mayoritario de los materiales conocidos genéricamente como alúminas, y que son uno de los productos de mayor producción a escala mundial dentro de la química inorgánica [2]. La denominación de alúmina recoge, a nivel técnico e industrial, a varios grupos, entre los que se encuentran:

- Rubíes y zafiros: Son variedades cristalinas naturales prácticamente puras de corindón, que deben su color a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas. También se pueden producir artificialmente mediante fusión bajo llama de óxido de aluminio con agentes colorantes. Se emplean habitualmente en joyería y en componentes de relojería e instrumentos de medición.
- Alúminas activadas: Son formas porosas de óxido de aluminio, en las que gran parte del agua que forma parte de su estructura ha sido eliminada a temperaturas lo suficientemente bajas como para evitar la sinterización. Se trata de productos químicamente inertes ante la mayoría de gases y no sufren reblandecimiento o desintegración en agua.

Poseen la propiedad de absorber humedad sin cambio en sus propiedades ni en su forma, y tienen gran resistencia al choque y a la abrasión. Se utilizan ampliamente en la industria petroquímica como agente purificador y deshidratante en la producción de productos derivados del petróleo.

- Alúminas tabulares: Son un grupo de óxidos de aluminio calcinados a temperaturas superiores a 1650 °C. están formados por partículas tabulares y poseen alta capacidad calorífica y conductividad térmica, así como gran resistencia y estabilidad a altas temperaturas. Debido a estas propiedades se emplean a gran escala en la fabricación de materiales refractarios.
- Alúminas calcinadas: Son óxidos de aluminio que han sido calcinados a temperaturas del orden de 1050 °C o superiores, para eliminar toda el agua de hidratación. En esta forma, la alúmina presenta gran pureza, gran dureza, alta densidad y elevado punto de fusión. Posee, además, buena conductividad térmica, resistencia al calor y al choque térmico, y elevada resistencia eléctrica a alta temperatura. Esta combinación de propiedades hace de las alúminas calcinadas un material muy apropiado para su uso en abrasivos, vidrios, porcelanas o aislantes eléctricos, si bien la mayor cantidad de las alúminas calcinadas se destina a la producción de aluminio. El material empleado en esta tesis como matriz para la fabricación de composites es una alúmina calcinada comercial, cuyas propiedades particulares se recogen en el capítulo de materiales y métodos de esta memoria.

2.3.1.2- Propiedades de las Alúminas

El término alúminas, como se ha mostrado en el epígrafe anterior, abarca una amplia variedad de óxidos e hidróxidos de aluminio. Sus propiedades son, en consecuencia, muy variables, yendo desde la alta dureza del corindón a la baja del talco, de ser químicamente inertes a fácilmente solubles en ácidos y bases, o de presentar reologías con comportamientos desde tixotrópicos a viscosos.

No obstante, y más concretamente, se conoce como alúmina al óxido de aluminio de fórmula Al_2O_3 . Existen diversas estructuras para este óxido, pero todas, si son calentadas por encima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, se transforman en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que ésta es la única fase estable. Las particulares propiedades del Al_2O_3 hacen que sus usos se centren fundamentalmente en aplicaciones estructurales y eléctricas, con la excepción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleada en aplicaciones catalíticas. Debido a la elevada energía de enlace entre los iones aluminio y oxígeno, la alúmina posee una gran estabilidad química, un alto punto de fusión ($2050\text{ }^\circ\text{C}$), la mayor dureza de entre los óxidos (9 en la escala de Mohs) y gran resistencia mecánica [3]. Un resumen de las principales propiedades de la alúmina puede encontrarse en la Tabla 2.1.

La resistencia mecánica de la alúmina es alta a temperatura ambiente, pero disminuye considerablemente por encima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Su conductividad térmica es elevada en comparación con otros óxidos, pero, debido a su alto coeficiente de expansión, su resistencia al choque térmico es inferior a otros materiales como el SiC o el Si_3N_4 . La resistencia eléctrica de la alúmina se encuentra en torno a $10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ a temperatura ambiente, lo que la convierte en un material aislante. Los valores de elasticidad y conductividad térmica y eléctrica se incrementan rápidamente al aumentar el contenido de impurezas. Por el contrario, las resistencias mecánica y dieléctrica disminuyen al hacerlo la pureza, si bien son propiedades mucho más dependientes de la microestructura.

Químicamente, la alúmina es muy estable y posee elevada resistencia a la corrosión. Es insoluble en agua y muy poco soluble en soluciones tanto fuertemente ácidas como básicas. Su presión de vapor es muy baja incluso a elevadas temperaturas. Ópticamente, el Al_2O_3 tiene un índice de refracción de 1,760. La alúmina densa fabricada a partir de polvos finos y de gran pureza puede ser translúcida, aunque normalmente es opaca y blanca. La presencia de pequeñas cantidades de impurezas provoca el cambio completo de las propiedades ópticas, como sucede en el caso de las gemas, como los zafiros o los rubíes.

Tabla 2.1- Resumen de propiedades de la alúmina.

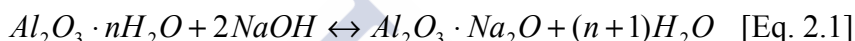
PROPIEDAD	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristal	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,9% pureza)
Densidad	----	3,99
Color	----	Blanco translúcido
Módulo Elástico (GPa)	434	393
Resistencia a Flexión (MPa) a 25 °C	634	282
Resistencia a Flexión (MPa) a 1000 °C	413	172
Resistencia a Compresión (MPa) a 25 °C	----	282
Resistencia a Compresión (MPa) a 1000 °C	----	172
Resistencia Tensil (MPa) a 25 °C	----	206
Resistencia Tensil (MPa) a 1000 °C	----	206
Coefficiente de Poisson	----	0,22
Conductividad Térmica ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,43	0,39
Coefficiente de Expansión Térmica (10^{-6}K^{-1}) 25-1000 °C	----	7,4

2.3.1.3- Obtención de la Alúmina

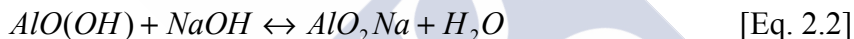
La alúmina aparece como constituyente en muchas rocas y minerales, especialmente los arcillosos, pero también en feldespatos, micas y otros materiales silico-aluminosos. También se encuentra como óxido o hidróxido en algunas arcillas derivadas de las bauxitas y las lateritas. El término bauxita, en concreto, no se refiere a un mineral, sino que con él se denomina a las formaciones masivas ricas en Al_2O_3 , siendo la mayor parte de ellas mezclas de mono- y trihidratos de alúmina con arcillas. Tanto bauxitas como lateritas son en realidad mezclas de gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), diáspora o boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxidos de hierro,... Las haloisitas frecuentemente contienen asociada alúmina en forma de gibsita, y muchas otras arcillas pueden asimismo contener alúmina como gibsita, diáspora o como una variedad coloidal.

El corindón natural solamente se extrae a pequeña escala, si bien el corindón artificial producido por calcinación de bauxitas en el proceso Bayer se explota en grandes cantidades.

Este procedimiento, patentado por Karl Joseph Bayer en 1887 [4], está basado en las diferentes solubilidades de los hidratos de alúmina en soluciones de sosa cáustica. La reacción reversible que se muestra a continuación conduce a la obtención de una solución de aluminato de sodio, controlándose su desarrollo en función de la temperatura y la concentración de la fase líquida:



Esta reacción es, en realidad, una expresión abreviada de las dos posibilidades más comunes, según la bauxita sea rica en boehmita o gibsita:



Ambas reacciones son endotérmicas, por lo que aumentos de temperatura, y también de concentración de NaOH favorecen la disolución, mientras que sus descensos producen la precipitación. El proceso consta básicamente de los siguientes pasos:

- Disolución de la alúmina de la bauxita por ataque a alta temperatura, bajo presión, con empleo de lejía de sosa concentrada. Tras la separación de los residuos insolubles, mediante el descenso de la temperatura y la dilución de la lejía de aluminato de sodio formada, se hace posible la precipitación parcial de los hidratos de alúmina en solución. Gracias al control de estas variables que afectan al equilibrio que se muestra en las reacciones Eq. 2.2 y Eq. 2.3, es posible extraer de una manera eficaz los hidratos de alúmina contenidos en las bauxitas.
- El hidrato de alúmina obtenido en el paso anterior se calcina a 1200 °C para poder obtener la alúmina no hidratada.

Al calentar progresivamente un hidrato de alúmina, la separación del agua va acompañada de transformaciones cristalinas, que varían en función del tipo de hidrato de partida. Entre 600 y 1000 °C, la alúmina casi anhidra obtenida se denomina comúnmente γ -Al₂O₃, mientras que a partir de 1150 °C se produce α -Al₂O₃ o corindón. La alúmina γ aún posee cierta reactividad, solubilidad en ácidos o álcalis y propiedades adsorbentes, mientras que la alúmina α es inerte.

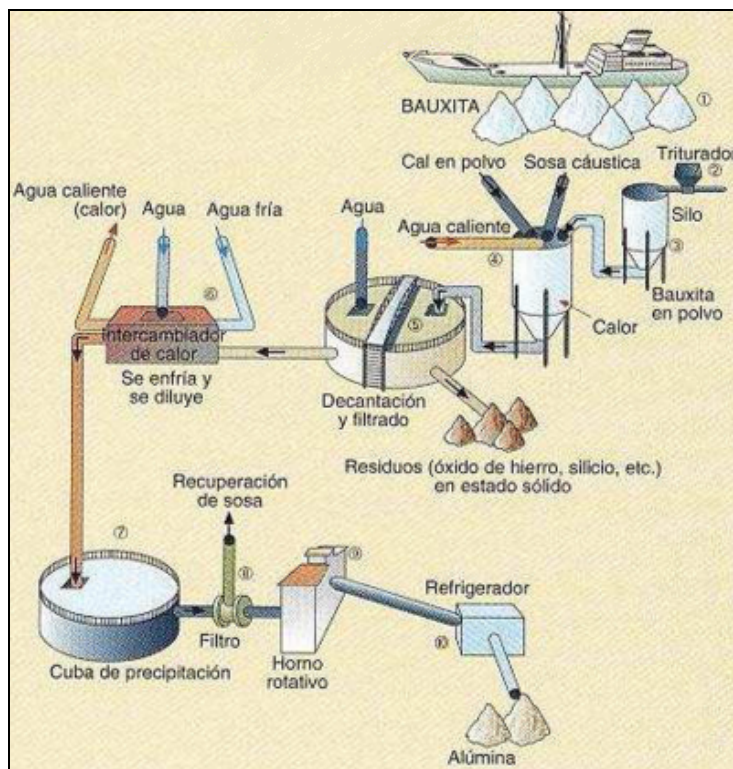


Fig. 2.3- Esquema del proceso Bayer de obtención de Al₂O₃. ("Imagen libre tomada de <https://clasificaciondeaceros.weebly.com/produccionacuten-del-aluminio.html>").

2.3.1.4- Fases cristalinas de la Alúmina

La fase más estable de la alúmina, y la de mayor importancia, es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o corindón, de dureza 9 en la escala de Mohs, elevado punto de fusión (2045 °C), poca volatilidad, inerte químicamente y buen aislante eléctrico. Se emplea principalmente como abrasivo y en la fabricación de productos refractarios.

El Al_2O_3 pertenece al grupo de los sesquióxidos (M_2O_3). Dentro de este grupo existen tres subgrupos. En el primer grupo se engloban parte de los sesquióxidos de tierras raras, como el Lantano y el Cerio, que forman compuestos poco usuales aunque de importancia en el campo de las cerámicas, y en los que el catión está coordinado con 7 iones oxígeno. El segundo grupo de sesquióxidos, también de tierras raras, incluye compuestos con estructura parecida a la fluorita y número de coordinación 6, como es el caso del Mn_2O_3 . El tercer y último grupo de los sesquióxidos se conoce como grupo del corindón, y es el más importante en el ámbito de la cerámica, ya que, además de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, incluye a la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), el óxido crómico o los sesquióxidos de Ti, V, Ga y Rh. Estos óxidos presentan estructura romboédrica, con una red hexagonal compacta de iones oxígeno con átomos de aluminio llenando 2/3 de los intersticios de la red

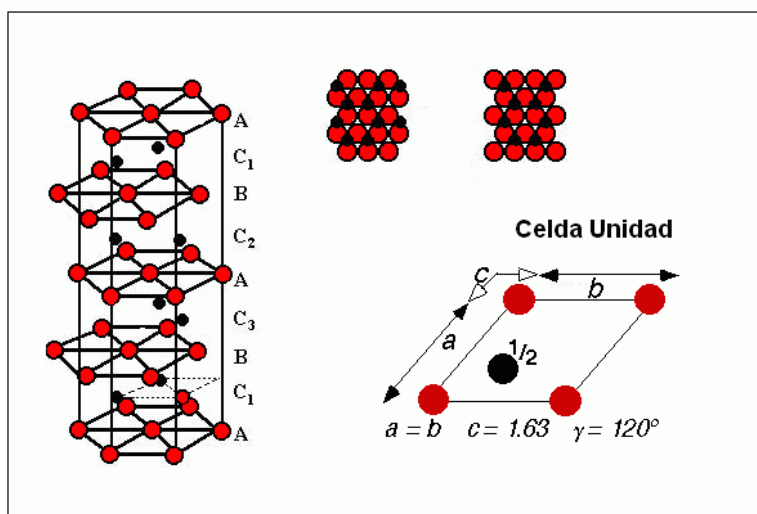


Fig. 2.4- Estructura cristalina de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o corindón.

Otro polimorfo de la alúmina es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formada en la deshidratación a baja temperatura de la gibsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) o de la boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$). Tiene una estructura tipo espinela, que incluye una red cúbica centrada en las caras con 32 iones oxígeno y una ocupación al azar de $(21-1/3)$ de los 24 intersticios. Este tipo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, al deshidratarse progresivamente, permite la obtención de materiales de estructura muy abierta con gran valor para catalizadores y soportes de los mismos, intercambiadores iónicos y medios cromatográficos. La calcinación de las $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por encima de 1000°C lleva a la transformación irreversible a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, más estable.

2.3.1.5- Métodos y mecanismos de refuerzo de la Alúmina

La alúmina, como todas las cerámicas, se caracteriza por presentar un comportamiento frágil, por lo que bajo la aplicación de altas cargas, el inicio de la fractura y su propagación ocurren rápidamente debido a la alta concentración de tensiones en regiones muy pequeñas del material, sus defectos. Por esta razón, gran parte de la investigación en materiales cerámicos avanzados está enfocada al desarrollo de materiales más tenaces, que sean capaces de soportar la energía almacenada en el frente de grieta o que la disipen, con los añadidos de que su uso en aplicaciones estructurales no se vea limitado y que las propiedades mecánicas en ambientes de alta temperatura no se vean reducidas.

Griffith e Irwin desarrollaron, durante la primera mitad del siglo XX, teorías sobre la propagación de una grieta en un material, demostrando que la tensión crítica necesaria para que dicha propagación ocurra viene dada por:

$$\sigma_c = \left(2 EG / \pi a \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Eq. 2.4}]$$

Donde: E es el módulo de Young del material, G se conoce como energía disponible para la fractura o tasa de liberación de energía elástica y a se relaciona con la longitud de la grieta [1].

El análisis anterior para σ_c en términos de energía también puede llevarse a cabo a partir de la distribución de las tensiones alrededor del frente de grieta, donde aparece el concepto de la tenacidad de fractura, una propiedad definida como el valor crítico del factor de intensidad de tensiones por encima del cual una grieta se propaga produciendo la fractura catastrófica de un material. La tenacidad de fractura, por lo tanto, da la medida de la resistencia a la propagación de una grieta, y está relacionada con la energía necesaria para que la fractura ocurra. Matemáticamente, puede expresarse mediante la relación:

$$K_c = Y\sigma_c (\pi a)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Eq. 2.5}]$$

Donde: K_C es el factor crítico de intensidad de tensiones, Y es un parámetro geométrico, σ_c es el esfuerzo crítico bajo el que se produce la fractura recogido en la Eq. 2.4 y a es el tamaño del defecto [5]. Cuando la separación de las superficies de la grieta se produce en modo I o de apertura (Fig. 2.5), K_C se denota como K_{IC} , para distinguirlo de los modos de deslizamiento (K_{IIC}) y de rasgado (K_{IIIC}).

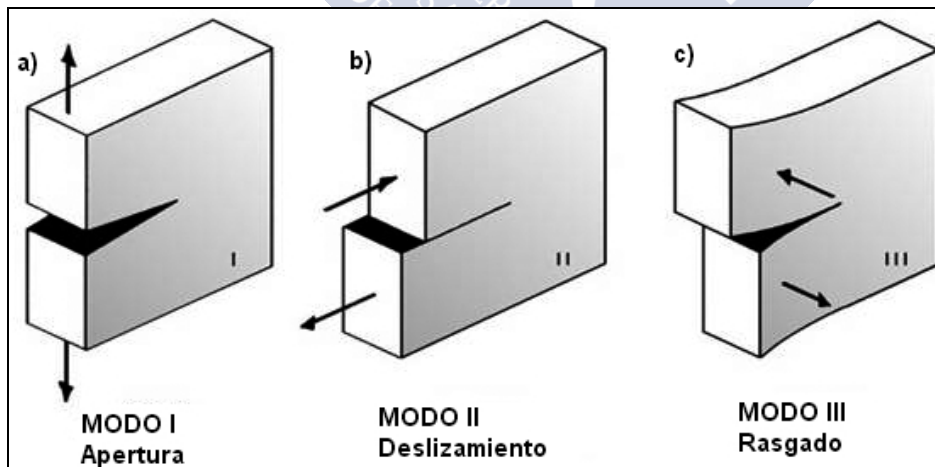


Fig. 2.5- Diagrama esquemático de los distintos modos de separación de las superficies de grieta. (Adaptada de [5]).

La mejora de la tenacidad en materiales cerámicos se consigue generando mecanismos en las cercanías del frente de grieta que disipen su energía de propagación. Una clasificación de los mecanismos extrínsecos, que son aquellos que se producen detrás del frente de grieta, en cuatro grandes grupos, fue realizada por Ritchie [6], y son aplicables tanto a metales como a cerámicas y composites:

- Deflexión: Desvío del camino de la grieta fuera de la dirección en la que se genera máxima tensión.
- Mecanismos de la zona de apantallamiento: Zonas dilatadas rodeando la grieta, como las producidas por la transformación tenaz y la generación de microgrietas. La transformación tenaz ocurre cuando la matriz contiene otro material disperso que cambia de fase debido a tensiones, resultando en deformaciones por cizalla y aumento de volumen en la zona que rodea al frente de grieta, tendiendo a cerrarla. Las microgrietas, por su parte, se producen por tensiones residuales entre la matriz y las partículas de refuerzo, y se abren aumentando así el volumen alrededor de la grieta.
- Mecanismos de apantallamiento por contacto: Contacto directo entre las superficies de la grieta por rugosidad, deslizamiento de las superficies o puenteo gracias a algún ligamento. En el caso del puenteo, si la interfase entre matriz y el ligamento es débil, con el avance de la grieta se generan tensiones de cizalla que los desprenden, desuniéndolos y dejándolos intactos. Los ligamentos, como fibras o plaquetas, ejercen esfuerzos que tienden a cerrar los labios de la grieta.
- Combinación de los dos anteriores mecanismos.

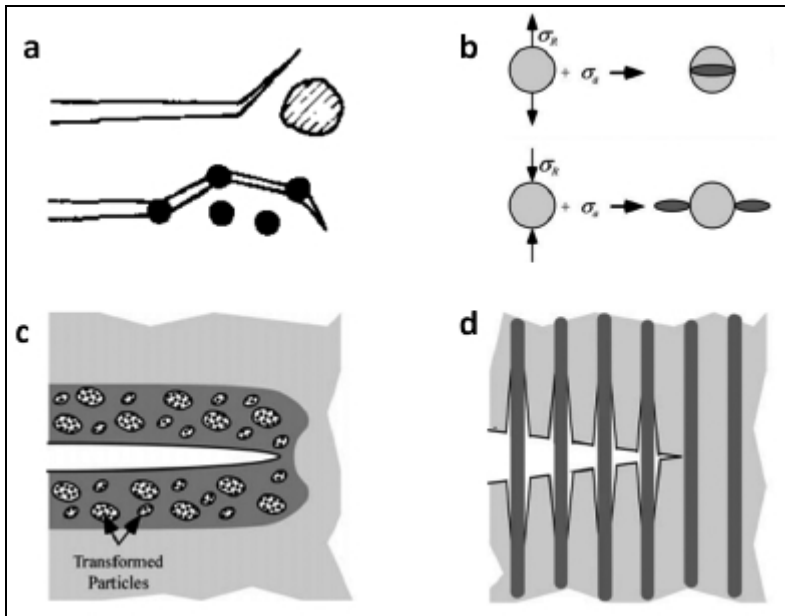


Fig. 2.6- Ejemplos de mecanismos de aumento de la tenacidad en materiales cerámicos: a) Desvío o deflexión de grieta; b) Formación de microgrietas; c) transformación tenaz y d) puenteo por ligamentos (Adaptada de [5], [6]).

Algunos de los procesos anteriores pueden favorecerse en los materiales de Al_2O_3 mediante una selección adecuada de los polvos de partida, de posibles aditivos, de los parámetros empleados en la sinterización y también mediante la introducción de partículas, plaquetas o fibras de diversa composición, cuidando que no se reduzca de manera excesiva la resistencia del material. En un material policristalino denso con una distribución particular de tamaños de grano, o en un material compuesto con segundas fases reforzantes, el grano o la partícula de mayor tamaño actúan como defecto crítico a , y en tanto en cuanto la resistencia o esfuerzo crítico a partir del cual ocurre fractura de un material depende de la tenacidad y del tamaño del defecto (Eq. 2.5), para la mejora en las propiedades mecánicas debe llegarse a un compromiso entre los efectos sobre la tenacidad y la resistencia que producen los distintos métodos agrupados por Ritchie [7]. Así, la mejora de la tenacidad de fractura en Al_2O_3 monolítica solo puede conseguirse con un aumento del tamaño de

grano o con partículas de alta relación de aspecto [8], pero la consecución de mayores tamaños de grano conllevará una pérdida de dureza y resistencia a la fractura. Esto lleva a la búsqueda de formulaciones de composites como solución para la búsqueda de la activación de mayores mecanismos de refuerzo. En esta tesis, se ha considerado la formulación de materiales compuestos de matriz de Al_2O_3 reforzados con nanoplaquetas de grafeno “prístino” obtenidas mediante distintos métodos de exfoliación de suspensiones acuosas de grafito, con el objetivo de conseguir composites con mejores propiedades mecánicas que el material monolítico de partida, empleando cargas bajas de refuerzo.

2.3.2- SINTERIZACIÓN

La sinterización es un proceso por el que un polvo prensado, denominado cuerpo en verde, es transformado en un cuerpo cerámico denso y resistente, después de haber sido calentado a una temperatura suficiente como para estimular los mecanismos de transporte de materia y los cambios de fase, pero inferior al punto de fusión total del material tratado [9].

La sinterización puede ocurrir tanto en presencia de una fase líquida como en su ausencia. En el primer caso, se habla de sinterización en fase líquida, en la que las composiciones y temperaturas de calentamiento son elegidas de tal forma que se origine un líquido durante el procesamiento. En ausencia de dicha fase líquida, el proceso se denomina sinterización en estado sólido, y será el tipo de sinterización que se emplee en la fabricación de composites en esta tesis.

2.3.2.1- Sinterización en estado sólido

La sinterización en estado sólido es la unión y densificación de las partículas de un material cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a su punto de fusión. A lo largo del proceso, la fuerza conductora del mismo es la reducción de la energía total del sistema, de forma que durante la sinterización, las interfases sólido-vapor se transforman en interfases sólido-sólido [9]. Esto puede conseguirse tanto mediante la densificación del material como

mediante el crecimiento o engrosamiento de los granos, así como mediante una combinación de ambos efectos, como se puede apreciar en la Fig. 2.7.

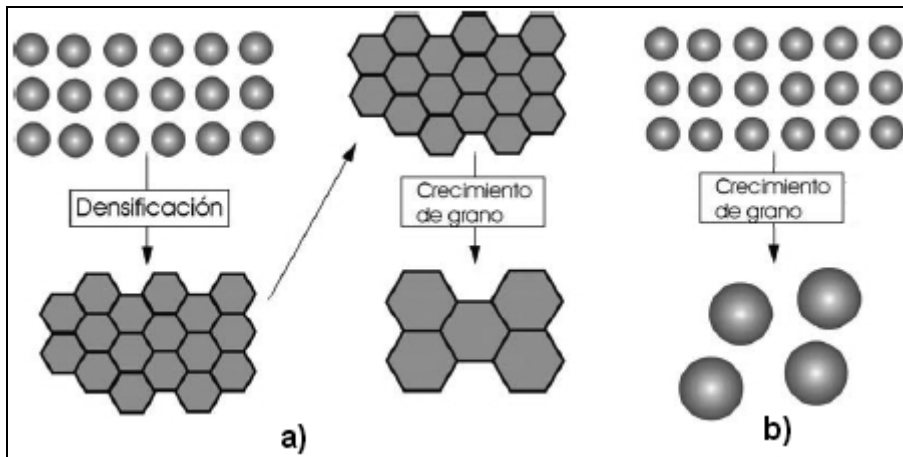


Fig. 2.7- Caminos posibles por los que un conjunto de partículas puede disminuir su energía durante la sinterización: a) Densificación seguida de crecimiento de grano y b) aumento del tamaño de grano, donde el crecimiento se realiza a expensas de los granos más pequeños.

En el caso de la densificación, las partículas, que teóricamente se suponen como esféricas, cambian de forma, los centros de las partículas se acercan y el volumen del material decrece. El área superficial tenderá así a convertirse en área de borde de grano, y puesto que la energía de un borde de grano es menor que la energía de las dos superficies libres que se eliminan en la formación del borde, la energía total del sistema se reduce. La condición necesaria para que la densificación ocurra es pues que la energía de borde de grano (E_{bg}) sea menor que el doble de la energía superficial sólido/vapor (E_{sv}). Esto implica que el ángulo que forman dos granos cuando se unen (ángulo diedro de equilibrio, ϕ) y que está relacionado con la energía de borde de grano, tiene que ser menor que 180° , puesto que:

$$E_{bg} = 2E_{sv} \cos(\phi/2) \text{ ([Eq. 2.6])}$$

Típicamente, un material presentará densificación y crecimiento de grano de forma simultánea durante el proceso de sinterización. Sin embargo, para poder obtener densidades cercanas a la teórica, el crecimiento de grano debe ser suprimido hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido [10]. Un material en el que el crecimiento de grano es excesivo y prematuro, no densificará lo suficiente y tendrá una microestructura final porosa compuesta por granos grandes. Por este motivo, para obtener un material con una densidad lo más próxima posible a la teórica puede ser necesario modificar los mecanismos de difusión durante la sinterización, favoreciendo aquellos que mejoran la densificación y evitando los que generan crecimiento de grano.

Para modificar los mecanismos de difusión durante el proceso existen diversas posibilidades, entre las que destacan:

- Introducción de segundas fases en el borde de grano o el dopaje con ciertos elementos que cambien el estado de las cargas del borde de grano.
- Sinterización en dos etapas.
- Empleo de métodos de sinterización no convencionales.

2.3.2.2- Mecanismos de transporte durante la sinterización

Durante la sinterización, los principales procesos de transporte de material que tienen lugar son los siguientes [11], que pueden verse esquematizados en la Fig. 2.8.

- Evaporación-condensación o transporte en fase gaseosa.
- Difusión superficial o transporte superficial.
- Difusión volumétrica o transporte en red. Dentro de la cual existen dos posibles escenarios. La materia puede ser transferida de la superficie al área del cuello, o del área del borde de grano al área del cuello.
- Difusión o transporte en borde de grano, con transporte del área del borde de grano al área del cuello.
- Flujo viscoso o creep. Supone la deformación plástica o flujo viscoso de partículas desde zonas de alto potencial

químico a zonas de inferior potencial, y puede conducir a la densificación.

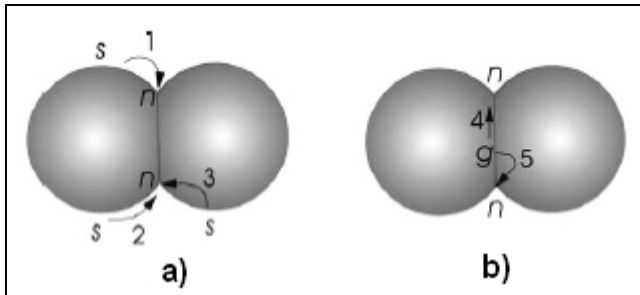


Fig. 2.8- Representación esquemática de los principales mecanismos de transporte durante la sinterización: a) Evaporación-condensación (1); Difusión superficial (2) y Difusión volumétrica de la superficie al cuello (3), y b) Difusión en borde de grano (4) y Difusión volumétrica del área del borde de grano al área del cuello (5).

Dentro de los mecanismos mencionados anteriormente puede hacerse una distinción principal en función de si conducen al crecimiento de grano o a la densificación del material.

2.3.2.2.1- Mecanismos que conducen al crecimiento de grano

Cualquier mecanismo en el que la fuente de materia sea la superficie de las partículas y el sumidero sea el área del cuello, no puede conducir a la densificación, puesto que tal mecanismo no permitirá que los centros de las partículas se acerquen. Es debido a esto que los mecanismos de evaporación-condensación, difusión superficial y difusión volumétrica de la superficie del grano al área del cuello no pueden llevar a la densificación. Se trata de mecanismos que generan un cambio en la forma de los poros y un crecimiento del tamaño del cuello. La fuerza motriz, en todos los casos, es la diferencia de presión asociada con variaciones locales en la curvatura.

2.3.2.2.2- Mecanismos que conducen a la densificación

Para que la densificación ocurra, la fuente de materia tiene que encontrarse en los bordes de grano o región entre las partículas de polvo, siendo el sumidero el cuello o región del poro. En la Fig. 2.9 puede verse el esquema del proceso de densificación. Además del

flujo viscoso o deformación plástica, los mecanismos que conducen a la densificación son la difusión por borde de grano y la difusión volumétrica del área de borde de grano al área del cuello.

A nivel atómico, estos mecanismos conllevan la difusión de iones desde la región de borde de grano hacia el área del cuello, por lo que la fuerza motriz será la concentración de vacantes inducida por la curvatura. Puesto que hay más vacantes en el área del cuello que en la región intergranular, el flujo de vacantes progresará desde la superficie del poro hacia el área del borde de grano, en donde las vacantes son eventualmente destruidas. Un flujo atómico e igual difundirá en la dirección opuesta, llenando los poros.

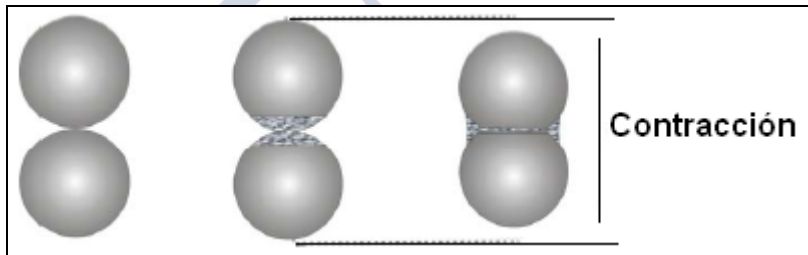


Fig. 2.9- Ilustración de cómo el transporte de material desde el área entre las partículas hacia el poro conlleva contracción y conduce a la densificación.

2.3.2.3- Cinética de sinterización

Para poder determinar cuál es el fenómeno predominante durante la sinterización, es importante conocer la cinética del proceso. En 1945, Frenkel fue el primero en proponer un modelo para la etapa inicial del proceso de sinterización [12]. Partiendo de la suposición de que un cuerpo sólido no podía fluir como un líquido a menos que se le aplicase una tensión superficial, Frenkel aplicó su modelo a materiales cristalinos, considerando que las vacantes en las redes cristalinas estaban en equilibrio térmico. Sin embargo, no tuvo en cuenta que esas vacantes pueden migrar dentro de la estructura cristalina e incluso ser ocupadas por la introducción de otros átomos en la estructura. Por todo ello, las predicciones de este modelo no coincidieron con los resultados experimentales en materiales cristalinos.

En 1949, Kuczynski desarrolló un modelo estadístico sobre la sinterización, demostrando que ésta ocurría mediante un proceso de difusión bajo la acción de una fuerza capilar, de tal forma que fue capaz de proponer distintos modelos que describían los procesos que tenían lugar durante las primeras etapas de la sinterización [13].

Finalmente, en 1961, Coble propuso una división clara del proceso de sinterización en estado sólido en tres etapas [14]:

- Inicial: En esta primera etapa empleó el conocido como “modelo de las dos esferas”. La premisa fundamental de este modelo es que la materia se transporta desde regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico. Existirán distintos mecanismos de transporte (Fig. 2.8), algunos de ellos contribuirán al crecimiento de grano mientras que otros favorecerán la densificación del material. En esta etapa la fuerza motriz es, por lo tanto, el gradiente de potencial químico que existe entre la superficie de una partícula y la región del cuello.
- Intermedia: En esta etapa los granos comienzan a crecer y se establece una serie de canales entre los poros. Es aquí cuando se produce la mayor densificación y cambio microestructural. El final de esta etapa llega cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua.
- Final: En la etapa final del proceso de sinterización en estado sólido, los poros aislados pueden encontrarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los granos. Puede considerarse la etapa más decisiva de la sinterización ya que en ella se determinan las propiedades del material.

Si bien en un proceso ideal de sinterización, tras la consecución de las tres etapas anteriores, debería alcanzarse una situación de equilibrio con configuración mínima de energía, esta situación no se alcanza en la mayoría de los casos, puesto que los bordes de grano tienden a seguir moviéndose, haciendo que el grano crezca, y decreciendo de este modo su área hasta alcanzar un estado de mínima

energía que correspondería a unos bordes de grano planos. En el caso ideal, los bordes de grano continuarían migrando hasta que todas las superficies internas fuesen eliminadas, obteniéndose un monocrystal. En la práctica totalidad de los sistemas reales, sin embargo, se obtendrán densidades menores a la teórica debido a la presencia de poros aislados dentro de los granos, fruto de la movilidad de los bordes de grano.

2.3.2.4- Variables que afectan a la sinterización

Los principales factores a tener en cuenta y que intervienen en el proceso de sinterización pueden dividirse en dos grandes grupos: las variables relacionadas con el material y las variables relacionadas con el propio proceso de sinterización. En la Tabla. se recogen las variables más importantes dentro de cada grupo. Las variables relacionadas con el material influyen fundamentalmente en la compactación, la densificación y el crecimiento de grano, mientras que las relacionadas con el proceso son de carácter termodinámico, y deben ser controladas para poder ajustar el proceso de sinterización.

Tabla 2.2- Variables que afectan a la sinterización y la consecución de una microestructura

<i>Variables relacionadas con el material</i>	<i>Variables relacionadas con el proceso</i>
Forma de las partículas	Temperatura
Tamaño de las partículas	Tiempo
Distribución de tamaños	Presión
Grado de dispersión	Atmósfera
Composición	Rampa de calentamiento
Grado de pureza y homogeneidad	Rampa de enfriamiento

2.3.2.5- Crecimiento de grano

A lo largo de la etapa final de la sinterización, junto con la eliminación de los poros, se produce el crecimiento de grano, modificando la microestructura. Durante este proceso, el tamaño medio de grano se incrementa con el tiempo a medida que los granos menores son absorbidos por los granos más grandes en lo que se conoce como efecto Ostwald ripening [15]. Puesto que el volumen del

material debe permanecer constante, para que un grano crezca otro debe contraer. Los granos crecen de esta forma por movimiento de los bordes de grano y aunque algunos sí pueden llegar a desaparecer, por lo general no se forman nuevos granos. El crecimiento da lugar a una disminución del área total de los bordes, y por lo tanto también a una reducción de la energía total de borde de grano. Es por esto que el crecimiento de grano es un proceso favorable termodinámicamente, y que por lo tanto siempre ocurrirá salvo que esté limitado cinéticamente.

El transporte de materia en paralelo a los bordes de grano durante el proceso de sinterización favorece la densificación, mientras que el transporte perpendicular, a través de los bordes de grano, conduce a la migración del borde y al crecimiento del mismo. Como el crecimiento de grano puede incrementar la distancia de transporte para el flujo de materia que contribuya a la densificación, promueve la disminución de la velocidad de densificación. Adicionalmente, velocidades de crecimiento de grano altas pueden favorecer el aislamiento de los poros dentro de los granos, y de esa forma impedir adicionalmente la densificación.

Como la mayor parte de las propiedades de los materiales cerámicos dependen en gran medida del tamaño de grano, la porosidad y la estructura que se genera durante el crecimiento de grano, el control del mismo es muy importante para lograr las propiedades deseadas en un material.

Si se produce un crecimiento considerado “normal” de grano, todos los bordes se moverán a velocidades aproximadamente iguales, lo que llevará a la obtención de un rango relativamente limitado de tamaños de grano y formas, siendo la distribución de tamaño de grano independiente del tiempo.

El crecimiento anormal de grano, por su parte, está caracterizado por el crecimiento de un pequeño número de granos a una velocidad mucho más alta que la velocidad promedio, obteniéndose un grupo de pocos granos grandes en una matriz de grano considerablemente más

fino. En estos casos, la distribución de tamaños de grano es bimodal, lo que podría permitir que los granos grandes coalescieran, llegando a un crecimiento normal. El crecimiento anormal de grano no es una propiedad intrínseca del material, sino que generalmente es debida a la presencia de impurezas que se segregan en los bordes de grano. Si la concentración de dichas impurezas supera el límite de saturación, se forma una película líquida que favorece el aumento de movilidad de los bordes de grano, de tal forma que se genera el crecimiento anormal. Por lo comentado anteriormente, el crecimiento anormal de grano es un proceso perjudicial para la consecución de un material correctamente sinterizado y con microestructura y propiedades óptimas. Para evitarlo, debe controlarse meticulosamente el nivel de impurezas en el cuerpo en verde, y también puede recurrirse a la adición de inhibidores del crecimiento de grano, como es el caso del MgO para la sinterización de Al_2O_3 . El empleo de polvos de partida con distribuciones controladas y limitadas de tamaño de grano es otro camino que conduce a evitar un crecimiento anormal de grano durante la sinterización.

2.3.3- GRAFENO

2.3.3.1- Estructura y métodos de obtención

A finales de la década de los años 30 del siglo XX, Landau [16] predijo la imposibilidad de la existencia de cristales bidimensionales, porque las fluctuaciones térmicas, que serían del orden de las distancias entre átomos, harían inestable la estructura. No fue hasta el año 2004 que Novoselov y Geim [17], a quienes otorgarían el premio Nobel en 2010 por este hallazgo, lograron el aislamiento estable del primer cristal bidimensional por medio del clivaje micromecánico del grafito y confirmaron sus extraordinarias propiedades. Casi simultáneamente, Kim y su grupo [18] constataron también este descubrimiento. La relevancia de su trabajo no fue solo debida a la fácil obtención de la monocapa, sino especialmente a los sorprendentes resultados sobre la movilidad de los portadores de carga, que acaparó la atención de muchos investigadores, ante la posibilidad de obtener nuevos dispositivos electrónicos, y hacia el estudio de otras propiedades.

El grafeno se define como una monocapa de átomos de carbono cuya distancia interatómica es de 1,42 Å, que se ordenan formando una red hexagonal. Los átomos en el plano están fuertemente unidos por enlaces con hibridación sp^2 , mientras que fuera del plano la interacción es muy débil. Esta estructura se encuentra también en la base de otros alótropos del carbono, como los nanotubos, donde la capa se pliega formando un cilindro; el grafito, que consiste en un gran número de capas apiladas; o los fullerenos, en los que la estructura se cierra formando esferas, como se puede apreciar en la Fig. 2.10.

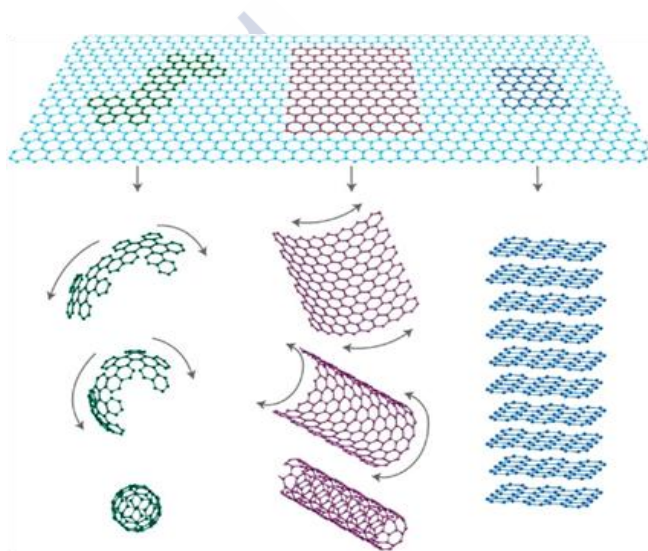


Fig. 2.10- Construcción de estructuras de Carbono a partir de del grafeno: fullerenos, nanotubos y grafito. (Tomada de [19], licencia Creative Commons CC BY 3.0).

El grafeno había sido estudiado teóricamente al modelizar las propiedades del grafito [20] o los nanotubos de carbono y su nombre, propuesto por H. P. Boehm, viene de la inserción del sufijo “-eno-“, utilizado para los hidrocarburos policíclicos, en la raíz “grafito” [21]. Boehm trabajó a mediados de la década de 1960 en la observación mediante microscopía TEM de exfoliaciones de óxido de grafito reducido y ya anteriormente, a principios de aquella década, Fernández-Morán había propuesto fabricar soportes de especímenes para microscopía electrónica de transmisión mediante clivaje de

grafito con adhesivos. Por este medio se llegó a la obtención de unas 15 capas, pero posiblemente se hubiesen podido encontrar monocapas de grafeno entre los restos de esas exfoliaciones [22].

De forma general, los métodos de obtención de grafeno se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos “top-down” [23], [24] y métodos “bottom-up” [25], [26] . En los primeros, se parte de la estructura tridimensional del grafito, y se van separando y estabilizando, con diversos medios y en ciertas condiciones, las láminas de grafeno que lo forman. En los métodos “bottom-up”, por su parte, se inicia el proceso con algún precursor que contiene carbono, y se consigue la deposición o formación de capas de grafeno sobre algún sustrato adecuado. Estas últimas técnicas, como la deposición química en fase vapor (“Chemical Vapor Deposition”, CVD) permiten la obtención de grafeno prístino y sin defectos, con gran control sobre el grosor de las capas, pero requieren condiciones muy extremas y ofrecen rendimientos muy bajos. Los métodos top-down, como la exfoliación de grafito en fase acuosa que se tratará en esta tesis, permiten la obtención de grandes cantidades de grafeno con coste relativamente bajo y en condiciones menos extremas y fácilmente escalables, pero la calidad del grafeno, en cuanto a número y tipo de defectos introducidos en su estructura, así como en el número de capas obtenidas, es inferior a la de los métodos bottom-up.

El método de clivaje micromecánico usado por Geim y Novoselov está basado en la facilidad de separación de las capas de grafeno en el grafito, que se encuentran unidas por la débil interacción de los orbitales π en la dirección perpendicular al plano de los átomos de carbono. Básicamente, el procedimiento consiste en separar un conjunto de capas de una muestra de grafito mediante una cinta adhesiva (por lo que también se conoce como método de “scotch tape”) y progresivamente adelgazar el material arrancado pegándolo y despegándolo continuamente de las partes limpias de la cinta. Finalmente, una de las áreas de la cinta que tiene adherido el grafito se transfiere a un sustrato, que generalmente es Si con una capa de SiO_2 , presionando la cinta en varios puntos. A continuación se inspecciona

el sustrato con técnicas diversas para buscar las posibles monocapas que se han quedado adheridas (Fig. 2.11). El uso de microscopía óptica permite la diferenciación, por su contraste según el número de monocapas sobre el sustrato, de las láminas de grafeno.

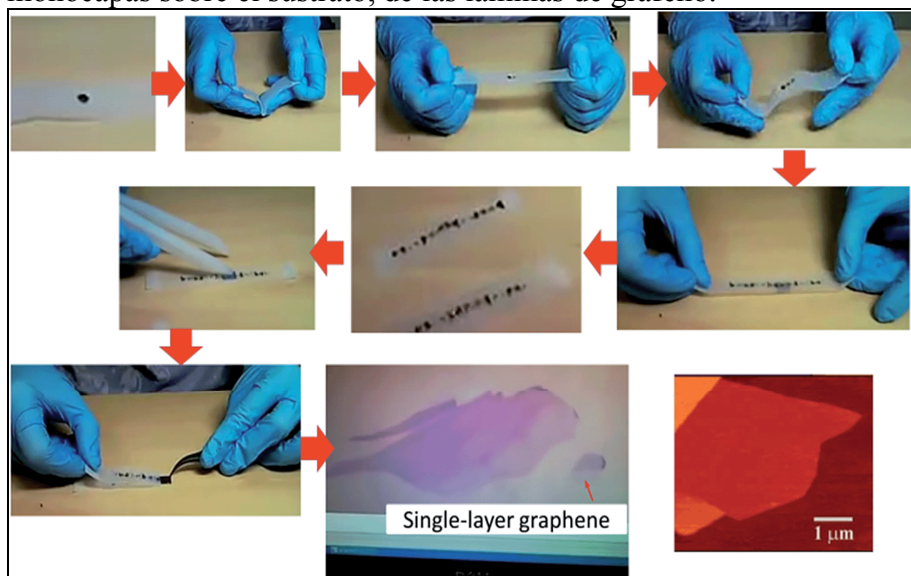


Fig. 2.11- Proceso de clivaje micromecánico de grafito. (Tomada de [27], con permiso de The Royal Society of Chemistry, licencia n° 4256420863481)

Otro procedimiento para la obtención de grafeno consiste en el crecimiento epitaxial sobre obleas de monocristal de SiC (del politipo hexagonal 6H) por sublimación de Si a temperaturas por encima de 1200 °C en ultra alto vacío [28]. También se ha obtenido este tipo de grafeno, conocido como grafeno epitaxial, en atmósferas de Ar a temperaturas entre 1500°C -1700°C [29]. Este método posee la ventaja de que evita el paso intermedio de transferir las capas a un sustrato semiconductor. El espesor y orientación de las películas son factores importantes que deben controlarse, siendo también crucial la interacción con el sustrato de SiC [30].

A la hora de desarrollar grandes superficies de grafeno de alta calidad, el método más empleado hoy en día es el crecimiento por CVD sobre sustratos metálicos como Ni, Cu, Co o Pt [31]. El método consiste en hacer pasar un hidrocarburo gaseoso sobre el sustrato a

alta temperatura, de modo que durante el enfriamiento la solubilidad del carbono en el metal se reduce y se segrega como una capa ordenada en la superficie del metal, cuyo espesor depende de las condiciones de temperatura, flujo de gas y enfriamiento, así como del espesor del sustrato. La introducción de diferentes gases en la cámara permite obtener materiales dopados y cuando el crecimiento se realiza por CVD asistido por plasma se puede reducir considerablemente la temperatura de la reacción [32].

La producción mediante métodos químicos, choque térmico y, especialmente, exfoliación en fase líquida, se tratará en mayor profundidad en un apartado propio, ya que por dichas vías se obtienen en la actualidad nanoplaquetas de grafeno, también denominadas nanohojas, y grafeno de pocas capas (“Few-Layers-Graphene”, FLG), con un rango variable de espesores en cuanto al número de monocapas de grafeno, pero en cantidad suficiente, coste moderado, buena escalabilidad (Fig. 2.12) y con unas propiedades adecuadas para actuar de refuerzo en materiales compuestos, y cuya obtención es uno de los objetivos de esta tesis.

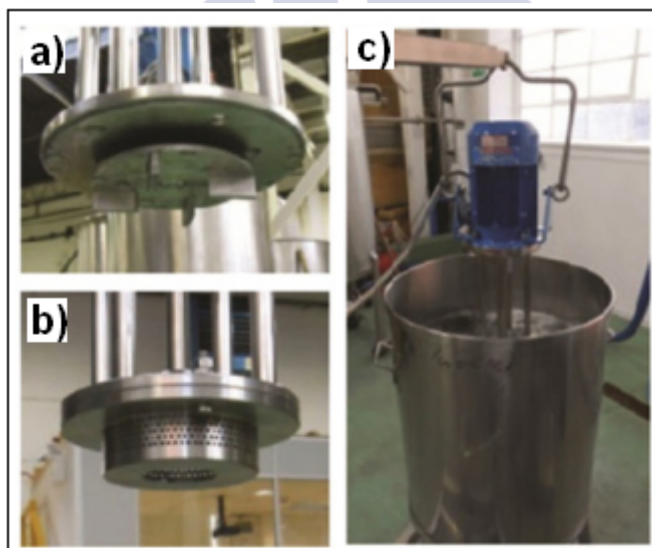


Fig. 2.12- Obtención de suspensiones de FLG por exfoliación mecánica de grafito por cizalla: a) rotor y b) stator del mecanismo de exfoliación. c) Tanque de 100 litros para el escalado de la exfoliación de grafito para obtención de grafeno (Tomada de [33], con permiso de Springer Nature, licencia n° 4256430042204).

El grafeno reúne un conjunto de propiedades excepcionales entre las que ha interesado particularmente la alta movilidad electrónica, reportada en más de $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [34], originada por la estructura de las bandas de conducción y de valencia al comportarse como semiconductor de gap cero. El módulo elástico del grafeno, en muestras de alta calidad, se determinó por nanoindentación, llegando a obtenerse medidas de hasta 1TPa [35]. La conductividad eléctrica se ha reportado en 10^8 Sm^{-1} [36], con una conductividad térmica que alcanza valores muy cercanos a la de los modelos teóricos, cercanos a 4000 WmK^{-1} para muestras puras [37]. La alta conductividad eléctrica, unida a su transparencia (absorción $\sim 2.3\%$ en el visible) [38], ha suscitado interés para tratar de sustituir a los recubrimientos conductores en los que el material más utilizado es el óxido de estaño e indio (ITO). Las extraordinarias propiedades del grafeno han llevado a profundizar en el efecto de distintos tipos de defectos en la red como vacantes, impurezas y bordes sobre las características del material y explorar usos novedosos. Además, se ha abierto un campo prometedor de exploración sobre los métodos de obtención de otros materiales bidimensionales como el BN, NbSe₂, TaS₂ o MoS₂, que puedan desarrollar también propiedades notables, si bien hasta la fecha no se ha descubierto ningún material con las especiales características del grafeno.

2.3.3.2- Caracterización del número de capas

El uso de técnicas como la microscopía óptica, TEM, Raman o AFM se ha posicionado, desde los inicios de la investigación en el campo del grafeno, como una solución para la identificación de las monocapas, y posteriormente, para discernir los distintos apilamientos variables de grafeno, con características muy distintas entre sí, que los distintos métodos de fabricación producen. La observación de FLG con menos de 10 capas por microscopía óptica resulta útil cuando el sustrato lo constituyen películas de SiO₂ o Si₃N₄ sobre Si. Dependiendo del espesor de la película y la longitud de onda de la luz incidente, se producen fenómenos de interferencia que generan variaciones de contraste en función del número de capas superpuestas. Blake y colaboradores [39] determinaron mapas de contraste para casi

cualquier espesor de película de SiO_2 a partir de los índices de refracción de Si, SiO_2 y grafeno. Este cálculo también ha resultado efectivo para películas de Si_3N_4 de 50 nm y de polimetilmetacrilato (PMMA) de 90 nm.

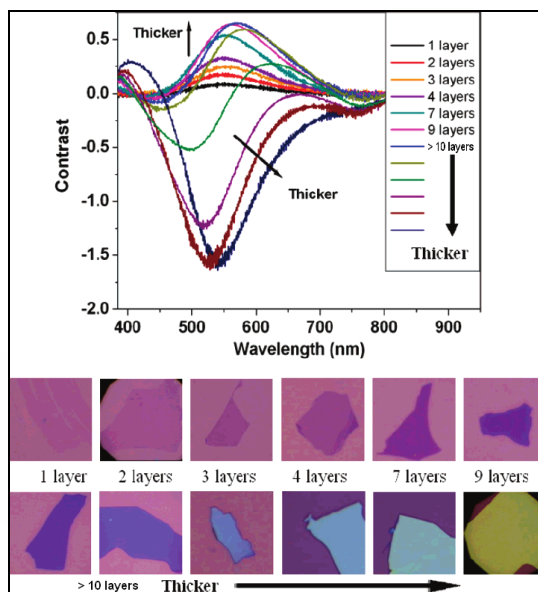


Fig. 2.13- Espectro de contraste de grafeno, FLG y nanoplaquetas de grafeno de distintos grosores y sus correspondientes imágenes de microscopía óptica, en las que se puede apreciar la variación de contraste en función del número de monocapas de grafeno. (Tomada de [40], con permiso de American Chemical Society, Copyright 2017).

La espectroscopía Raman ha sido ampliamente utilizada en la identificación y estudio de materiales de carbono, siendo sensible al tipo de estructura, la cantidad de defectos en la red cristalina, las tensiones e incluso el dopaje. Debido a ello, actualmente es una de las técnicas a las que se recurre con mayor frecuencia para estudiar la calidad del grafeno, ya sea aislado sobre sustratos o en materiales compuestos.

En 1970, Tuinstra y Koenig determinaron el espectro Raman del grafito, mostrando la asociación de la banda a 1575 cm^{-1} con las

vibraciones en el plano a-b y la banda a 1355 cm^{-1} con un efecto de tamaño del cristal [41]. En general, tanto para el grafito como para el FLG y las nanoplaquetas de grafeno, se presentan tres bandas características similares a las que se observan en la Fig. 2.14.

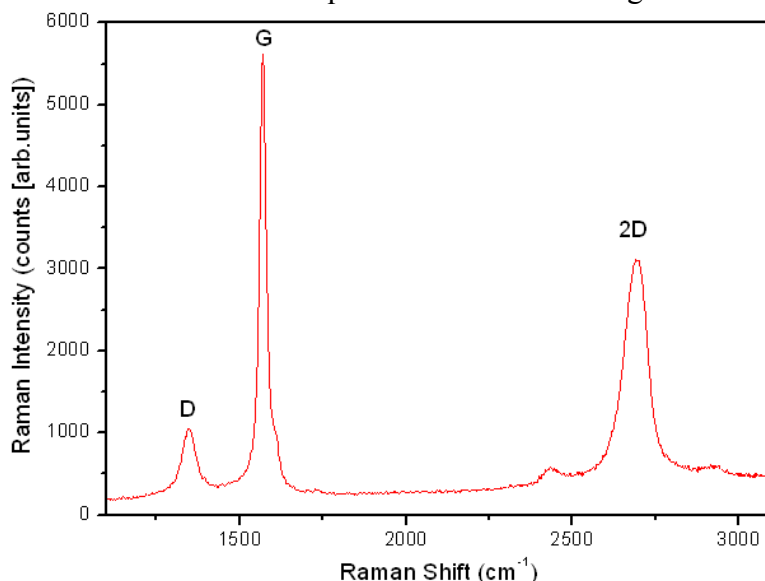


Fig. 2.14 Espectro Raman de apilamiento de pocas capas de grafeno (FLG), donde se identifican las bandas más intensas y características (D, G y 2D)

- La banda alrededor de 1580 cm^{-1} , que corresponde al modo doblemente degenerado E_{2g} producido por la contracción de todos los pares de átomos con enlace sp^2 , y que se conoce como banda G. Es sensible al dopaje, desplazándose a mayores números de onda, a la vez que disminuye su semianchura y la relación de intensidades $I_{(2D)} / I_{(G)}$ aumenta.
- La banda en torno a 1360 cm^{-1} , conocida como banda D, y asociada por Wang y col. a la pérdida de simetría en la red grafitica [42]. Este grupo estudió muestras de grafito de alta orientación pirolítica (HOPG), HOPG dopado con boro y muestras policristalinas, y confirmaron los efectos de borde y tamaño de los dominios grafiticos mencionados por Tuinstra y Koenig. Durante más de tres décadas se ha discutido el mecanismo de activación de esta banda, si bien actualmente

se acepta que es un fenómeno de doble resonancia producido por fonones de la rama LO cerca del punto K de la primera zona de Brillouin [43]. La posición de la banda D está relacionada con la energía de excitación del láser [44]. También asociado a la formación de defectos, se encuentra el pico a 1620 cm^{-1} (banda D') que generalmente se observa como un hombro en la banda G.

- La banda denominada 2D, aproximadamente a 2700 cm^{-1} , aparece casi al doble de la posición de la banda D y es un efecto de dispersión de segundo orden. La variación de la intensidad y la forma de la banda 2D son indicadores del espesor del grafeno en cuanto a número de capas, pues está relacionada con cambios en la estructura electrónica de bandas, a medida que aumenta el número de capas. Comparado con el grafito, el grafeno presenta un pico 2D más simétrico y, en el caso de una monocapa de grafeno, más intenso que el pico G, como se puede apreciar en la Fig. 2.15.

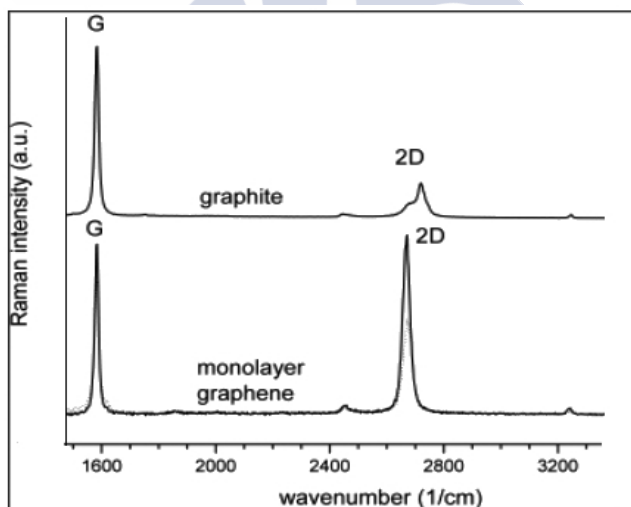


Fig. 2.15- Bandas G y 2D para muestras de grafito y de grafeno monocapa, donde se aprecian claramente las diferencias de simetría e intensidad de la banda 2D en cada caso. (Tomada de [45], con licencia Creative Commons CC BY 3.0).

El pico 2D también es un indicador de turbostraticidad, la pérdida del orden “ab” de la estructura del grafito en el eje c , mostrando un aumento de la semianchura y desplazamiento hacia mayores números de onda en ese caso. Otros cambios que se pueden observar en el espectro del grafito por el aumento de desorden son el ensanchamiento de todos los picos, el desplazamiento de la banda G hacia mayores números de onda e incluso la pérdida de la banda 2D.

Las técnicas mencionadas anteriormente permiten distinguir con relativa claridad y de forma directa entre monocapas, bicapas y tricapas de grafeno, pero los apilamientos de mayor espesor no se diferencian entre sí de manera tan evidente, por lo que se suele recurrir a la microscopia de fuerzas atómicas (“Atomic Force Microscopy”, AFM) para complementar la información obtenida o para determinar el grosor de muestras con un número de capas superior. Sin embargo, numerosos grupos de investigación han dedicado especial interés a estudiar en qué medida las condiciones de preparación de las muestras o condiciones ambientales durante la adquisición de imágenes de topografía AFM pueden inducir a errores considerables en el perfil de altura [46]. En este sentido, el grupo de Patton y Coleman desarrolló un método para, a partir de los espectros Raman de nanoplaquetas de grafeno y del grafito empleado para su obtención, estimar el número de monocapas apiladas sin necesidad de realizar estudios de AFM sobre las muestras [33]. Este método ha sido empleado en este trabajo y se tratará con más detalle en el apartado de resultados.

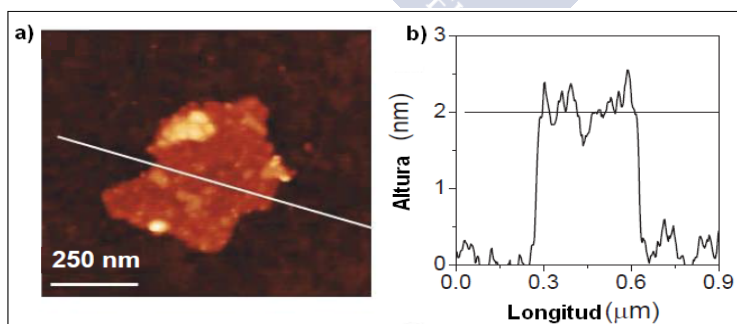


Fig. 2.16- a) Imagen AFM de una muestra de FLG y b) su correspondiente histograma de alturas, mostrando un apilamiento de aproximadamente 2 nm (Adaptada de [33], con permiso de Springer Nature, licencia n° 4256440131371).

Finalmente, las técnicas de TEM y HR-TEM son especialmente útiles no solo para la determinación directa del número de capas, sino para resolver el material a escala atómica en el plano *ab*. La observación de los bordes y pliegues de una muestra permite la visualización directa del número de capas superpuestas [47]. Además, la presencia de monocapas también se puede confirmar a través del patrón de difracción de electrones (“Electron Diffraction Pattern”, EDP) como hicieron Blake y colaboradores [48]. Meyer y colaboradores, ya en 2008, reportaron el uso de microscopía electrónica de transmisión con corrección de aberraciones y monocromador para el estudio de hojas de grafeno transferidas desde sustratos de SiO₂. La resolución obtenida con este tipo de equipos es inferior a 1 Å, de modo que fue posible resolver atómicamente áreas cristalinas de monocapas, defectos y el escalón en una bicapa [49].

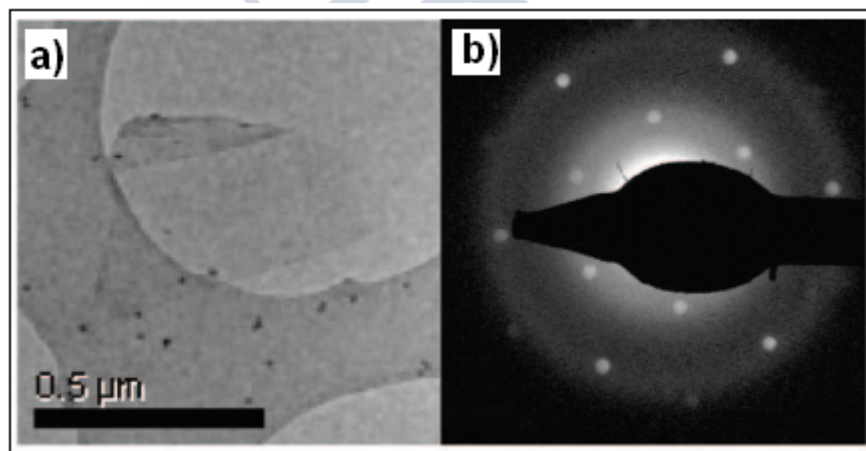


Fig. 2.17- a) Imagen TEM de una monocapa de grafeno y b) su correspondiente patrón de difracción de electrones. La igualdad de intensidades en el patrón de los picos de difracción de primer y segundo orden confirma la existencia de una monocapa de grafeno. (Tomada de [48], con permiso de American Chemical Society, Copyright 2017).

2.3.3.3- Aplicaciones

Propiedades como la alta movilidad de los portadores de carga, así como la resistencia mecánica y las posibilidades de funcionalizar el material, han hecho que las monocapas de grafeno y los

apilamientos de pocas capas sean considerados para el diseño de dispositivos electrónicos como sensores, transistores y electrodos transparentes. Estas aplicaciones requieren que el material sea obtenido con una proporción de defectos muy controlada para vencer el reto de la reproducibilidad, por lo que, en estos casos, los métodos de fabricación más adecuados son el crecimiento por CVD y la descomposición térmica del SiC que se combinan con el uso de máscaras y técnicas de litografía para obtener patrones con variedad de formas [50]. Por otra parte, debido a la alta superficie específica y la relativa facilidad con que se puede dispersar un gran volumen de grafeno o de FLG en distintos medios, se trata de candidatos idóneos para la fabricación de composites cerámicos y poliméricos que se puedan utilizar en el desarrollo de nuevos capacitores y ánodos para baterías ([51], [52]). En este caso, debido a los elevados volúmenes de material necesarios para la fabricación de composites, los métodos de obtención top-down como la exfoliación asistida de grafito o la exfoliación y reducción de óxido de grafito son los más adecuados para estas aplicaciones, en las que se tiene la posibilidad de mejorar o modificar las propiedades de materiales monolíticos para cubrir necesidades o mejorar desempeños en campos en los que ya están siendo aplicados.

2.3.3.4- Nanoplaquetas de grafeno y “Few-Layers-Graphene” (FLG)

2.3.3.4.1- Definición en el campo de los materiales compuestos

Algunos métodos de fabricación de grafeno, especialmente métodos top-down como las exfoliaciones realizadas a partir de grafito vía compuestos intercalados o la sonicación en distintos disolventes, producen apilamientos cuyo espesor se encuentra en un rango que va desde monocapas hasta cientos de nanómetros, por lo que existe una importante confusión acerca del uso de la propia palabra grafeno cuando se habla de estos apilamientos, confusión que va más allá del simple atractivo en lo llamativo que resulta utilizar el nombre grafeno a nivel tanto académico como industrial. Como convención, la altura de una monocapa de grafeno es de

aproximadamente 0,34 nm, la mitad del espaciado entre planos consecutivos en el grafito. La diferenciación entre grafito y grafeno viene dada por el cambio en la estructura electrónica, que se observa al aumentar progresivamente el número de capas. El límite en ese cambio, según numerosos autores, se encuentra en 10 monocapas de grafeno apiladas, por lo que entre una bicapa y apilamientos de hasta 10 monocapas se habla de “few-layers-graphene” (FLG) [53], y por encima de ese límite debería hablarse de nanoplaquetas de grafeno, “grafeno grueso” o nanoplaquetas de grafito [54]. En general, y será el caso en esta memoria, se emplea el término nanoplaquetas de grafeno de forma ampliada para cualquier apilamiento con espesores comprendidos entre 0,34 y 100 nm [36], lo que incluiría de por sí al FLG. Esta consideración se toma en parte debido a que, cuando se procesan materiales compuestos con nanoplaquetas de grafeno, y debido a la necesidad de producción de grandes volúmenes, dependiendo del material de partida, del método de fabricación y de las técnicas para separar los apilamientos más finos de los más gruesos, es común que una parte de las nanoplaquetas no cumpla con el límite antes mencionado de 10 monocapas. Una suspensión de nanoplaquetas típica, preparada para su mezclado con polvos cerámicos contendrá apilamientos de grafeno en su mayoría con espesores por encima de los 5 nm, pero también material de pocas capas, incluso bicapas y monocapas de grafeno.

2.3.3.4.2- Producción

El mercado del grafeno y el consumo de grafeno y nanoplaquetas de grafeno ha ido en creciente aumento en la última década. Impulsado por la investigación en sus primeros años, la incorporación del grafeno a nivel industrial ha sido constante en el último lustro, si bien no se ha producido todavía la esperada explosión del sector, por lo que las previsiones realizadas años atrás, fundamentadas en las extraordinarias propiedades y valor añadido del grafeno, se han mostrado como excesivas en casi todos los ámbitos. En el año 2009 se obtuvieron datos de consumo de 15 toneladas de nanoplaquetas de grafeno, con la principal demanda viniendo del interés en la fabricación de materiales compuestos y electrodos [55]. Las ventajas

que aportan las nanoplaquetas de grafeno se basan en sus buenas propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, junto con su relativamente bajo coste de fabricación y procesamiento, si se toma como referencia otro nanomaterial como son los nanotubos de carbono. En 2015 el consumo fue superior a las 300 toneladas, lo que indica el ratio de crecimiento e introducción del grafeno y las nanoplaquetas de grafeno en el mercado. En ese año 2015, el valor del mercado del grafeno se estimaba en 23,7 millones de dólares, con algo más de la mitad del mismo correspondiendo a las nanoplaquetas de grafeno y una tasa de crecimiento estimada hasta 2025 de un 36,7% anual [56].

Actualmente, existen tres vías principales para la obtención de cantidades considerables e industrialmente aprovechables de nanoplaquetas de grafeno con alto contenido en FLG y monocapas:

- Exfoliación de partículas de grafito en disolventes orgánicos o suspensiones acuosas. Se trata del método que ofrece un material de mejor calidad y que ha sido empleado en esta tesis.
- Oxidación de grafito, exfoliación y posterior reducción. Es un método que asegura la obtención de apilamientos de poco espesor y por lo tanto aumenta la proporción de FLG y monocapas de grafeno, pero el proceso introduce un elevado número de defectos en la estructura, por lo que la calidad y las propiedades del material varían de manera muy considerable con la reducción llevada a cabo.
- Choque térmico para fabricar grafito expandido o aplicado a escamas de grafito sometidas a tratamientos oxidantes. Se trata de un método que permite la producción rápida de grandes volúmenes de material, pero tanto la calidad del mismo y sus propiedades, como el espesor de los apilamientos se alejan de las condiciones óptimas.

Existen también otros métodos, como el uso de microondas para la exfoliación y reducción de grafito, la exfoliación electroquímica o la apertura de nanotubos de carbono en medios oxidantes, que ofrecen

alternativas a los tres principales procesos de obtención de nanoplaquetas de grafeno.

2.3.3.4.3- Nanoplaquetas de grafeno obtenidas por molienda y sonicación directa de grafito

Este tipo de nanoplaquetas de grafeno, que comúnmente se denominan nanoplaquetas de grafeno “prístino”, se obtienen por exfoliación directa de capas del grafito, sin que medie ninguna reacción química que pueda afectar a la estructura cristalina de la red de átomos de carbono.

Un método muy extendido, tanto para la fabricación de composites como para la reducción del tamaño de partícula de materiales, es la molienda por atrición o con molino de bolas. En este sentido, ya antes de 2004 existían trabajos reportados sobre el procesamiento de nanoplaquetas por esta técnica [57]. Sin embargo, estudios de difracción de rayos X y TEM indicaban que largos tiempos de molienda de grafito llevaban a la amorfización del material [58]. De cualquier forma, y ante la idea de utilizar grafeno prístino en el diseño de materiales compuestos, se ha renovado el interés por esta ruta. Zhao y colaboradores utilizaron nanoplaquetas de grafito de hasta 80 nm como material de partida y después de una molienda con bolas de ZrO_2 en dimetilformamida (DMF) a 300 rpm eliminaron las partículas más gruesas mediante centrifugado. Como resultado obtuvieron hojas cuyo espesor medio, medido por AFM estaba entre 0.8 y 1.8 nm [59]. Knieke y colaboradores emplearon grafito sintético con tamaño medio de partícula de 4 μm y bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 , con velocidades de molienda entre 233 y 2100 rpm. Para evitar que las nanoplaquetas de grafeno se reagrasen, añadieron al medio un surfactante iónico, dodecilsulfato sódico. De esta forma obtuvieron nanoplaquetas de grafeno con concentraciones de hasta 25 g/l y espesor de los apilamientos de menos de 3 nm para más del 50% de las muestras medidas tras 5 horas de molienda [60].

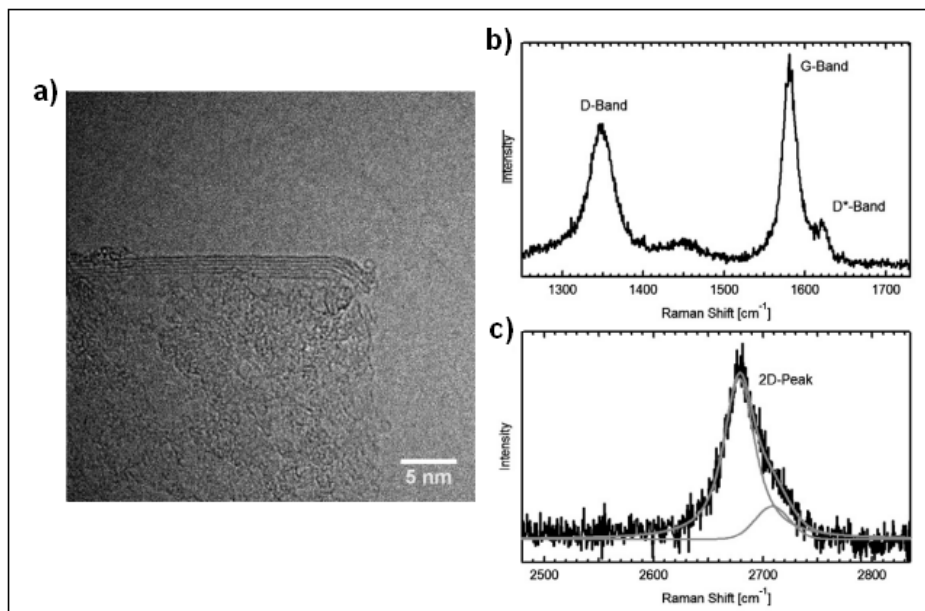


Fig. 2.18- a) Imagen HR-TEM de una nanoplaqueta de grafeno “prístino” obtenida por molienda de atrición en la que se puede apreciar, por el conteo de bordes que se trata de un apilamiento de 6 monocapas; b) y c) Espectro Raman de una muestra como la obtenida en a), en el que se pueden apreciar las bandas características de FLG. (Tomada de [60], con permiso de Elsevier, licencia n° 4256441307386).

La efectividad de la molienda de grafito con melamina ha sido comprobada por la variación en la forma de la banda 2D de los desplazamientos Raman y mediante la observación de estructuras finas por TEM, ya que este orgánico presenta alta adsorción entre las capas de grafito y se puede eliminar después mediante lavado [61].

A partir de 2008 se comenzó a estudiar la posibilidad de separar las capas de grafeno directamente (grafeno “prístino”) a partir del grafito, mediante sonicación en distintos tipos de disolventes orgánicos. El grupo de Novoselov y Geim [48] reportó la observación por TEM de monocapas de grafeno obtenidas por sonicación de grafito durante 3 horas en dimetilformamida (DMF) y centrifugado a 13000 rpm. Hernández y colaboradores [24] realizaron un estudio en este sentido sobre la tensión superficial de disolventes que se mostraron efectivos para la dispersión de nanotubos de carbono, como

DMA, NMP, GBL y DMU, concluyendo que un buen dispersante debería tener un valor cercano al de la energía superficial de los nanotubos de carbono o el grafeno, entre 70-80 mJ/m². Finalmente, mediante una relación con la concentración y después de observar por TEM el tamaño y cantidad de hojas de grafeno, concluyeron que el valor óptimo estaría cerca de 40-50 mJ/m² y que los disolventes con esta característica producirían un alto contenido de monocapas.

El estudio del grupo de J. Coleman se extendió a una gran variedad de disolventes para los cuales se calcularon los parámetros de solubilidad de Hansen (δ_i) [62]. Estos valores son la raíz cuadrada de cada uno de los componentes de la densidad total de energía cohesiva ($E_{C,T}/V$), que depende de interacciones dispersivas (δ_D), polares (δ_P) y de enlaces de hidrogeno (δ_H). Relacionando la concentración de las dispersiones obtenidas con los parámetros de 40 disolventes, concluyeron que los más adecuados son aquellos que tienen valores de $\langle\delta_D\rangle = 17,8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\langle\delta_P\rangle = 7,5 \text{ MPa}^{1/2}$ y $\langle\delta_H\rangle = 7,6 \text{ MPa}^{1/2}$ y que fueron, para ese estudio concreto, la ciclopentanona y la ciclohexanona. La N-metil-pirrolidona (NMP), una sustancia que experimentalmente se ha ubicado entre los mejores productos para obtener FLG, se ubicó en el puesto séptimo de los disolventes estudiados.

Una alternativa interesante al uso de dispersantes orgánicos, que además de ser generalmente de coste elevado, son también de manera habitual nocivos y de alto punto de ebullición, lo que dificulta su separación en las dispersiones de nanoplaquetas de grafeno, ha sido el empleo de disoluciones acuosas de surfactantes. Esto permite el uso de un medio de bajo coste y respetuoso con la salud y el medio ambiente, consiguiéndose la estabilización de las nanoplaquetas exfoliadas gracias a la acción repulsiva, ya sea estérica, electrostática o combinada, de las moléculas de surfactante que interactúan con los apilamientos de grafeno. Además, en el caso de la producción de composites, no se requiere un paso particular de eliminación del surfactante, ya que estos no interfieren con las propiedades mecánicas u ópticas de las nanoplaquetas. A tenor de los positivos resultados en

nanotubos de carbono, Hernández y colaboradores observaron que una concentración de 0,5 mg/ml de dodecilbencenosulfonato sódico en agua permitía obtener dispersiones estables de nanoplaquetas para concentraciones por debajo de 0,01 mg/ml de grafeno [63]. El grupo de Coleman consiguió dispersiones de hasta 0,3 mg/ml de FLG en agua empleando 0,1 mg/ml de colato sódico y aplicando ultrasonidos de baja potencia durante tiempos muy largos (hasta 400 horas) [64].

Yeon y colaboradores reportaron que, ajustando la tensión superficial en el medio de la dispersión acuosa hasta situarla en valores cercanos a 41 mN/ml, por ejemplo añadiendo un 15% en peso de etanol, se pudieron alcanzar concentraciones de FLG de 2,1 mg/ml para apilamientos de entre 0,8 y 2 nm de espesor, con una concentración de surfactante (dodecilsulfato sódico) relativamente baja de 2,6 mM, inferior a la concentración de agregación en superficie (“Surface Aggregation Concentration”, SAC) y casi tres veces menor que la concentración micelar crítica [65].

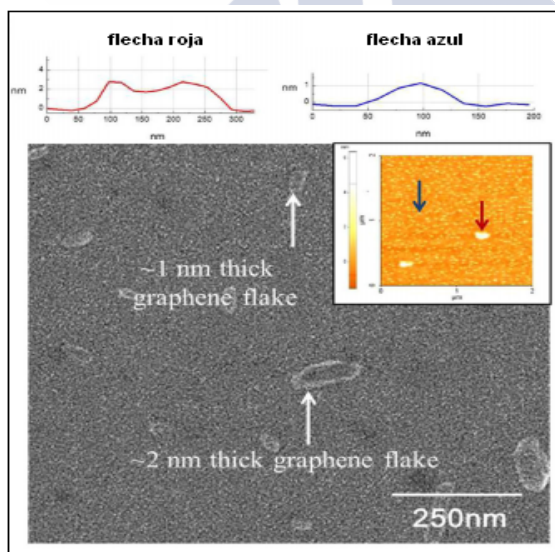


Fig. 2.19- Imagen SEM y perfiles de altura AFM de nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación en medio acuoso asistida por surfactante, en este caso dodecilsulfato sódico. (Adaptada de [65], con permiso de Elsevier, licencia n° 4256441501224).

Otra alternativa para la obtención de nanoplaquetas de grafeno prístino pasa por la intercalación no covalente de átomos, iones o moléculas que llevan a la formación de los conocidos como compuestos de intercalación del grafito (“Graphite Intercalation Compound”, GIC), los cuales se emplean en la fabricación de supercondensadores y también como precursores para obtener nanoplaquetas. Un ejemplo de GIC es el KC_8 , que se produce al calentar grafito con potasio a 200 °C en vacío. Si este compuesto se dispersa en etanol se produce la remoción del potasio y la consecuente exfoliación de nanoplaquetas de grafeno que pueden expandirse todavía más mediante tratamiento con microondas [66].

En todos los casos anteriores, además de la correcta elección del disolvente y/o surfactante, es fundamental un adecuado centrifugado y separación del sobrenadante tras la exfoliación del grafeno “prístino” para obtener nanoplaquetas con la mayor calidad posible, desechando de esta forma los apilamientos de mayor grosor. En particular, la técnica de gradiente de densidad por ultracentrifugación permite separar nanoplaquetas por su espesor de acuerdo con su empuje cuando están encapsuladas por moléculas como dodecilsulfato sódico o colato sódico [67]. El grupo de Coleman reportó el uso de un proceso de centrifugación controlada para el control del tamaño de nanoplaquetas de grafeno a partir de suspensiones estables [68].

2.3.3.4.4- Nanoplaquetas de óxido de grafeno

La oxidación del grafito en presencia de ácidos y oxidantes fuertes se conoce desde 1859, cuando Brodie mostró su desarrollo mediante el uso de $KClO_3$ y HNO_3 . Desde entonces se han descrito muchas variantes, siendo las más utilizadas la de Staudenmeier y la de Hummers. La primera incluyó H_2SO_4 en los reactivos propuestos por Brodie, haciendo que el método fuese muy peligroso en la práctica. Hummers y Offeman, en cambio, utilizaron una combinación de $NaNO_3$ y H_2SO_4 con $KMnO_4$ como oxidante fuerte [69]. Estas reacciones hacen que el grafito se vuelva altamente hidrofílico mediante la formación de enlaces con grupos hidroxilo y epóxido en la superficie y grupos carboxilo y carbonilo en los bordes de los

apilamientos. Las moléculas de agua intercalan las capas y la exfoliación se puede llevar a cabo incluso por simple agitación, obteniéndose nanoplaquetas con una altura promedio inferior a 3 nm. Además de en agua, también se ha observado la formación de dispersiones muy estables de óxido de grafeno en etilenglicol, DMF, NMP o THF, entre otros [70]. Actualmente, el óxido de grafeno (“Graphene Oxide”, GO) se prepara mayoritariamente modificando de alguna manera el método de Hummers. Una de esas modificaciones conlleva la eliminación del NaNO_3 , y en su lugar se realiza una preoxidación con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y P_2O_5 en H_2SO_4 [71]. Otras variaciones incluyen el uso de una mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, el uso de grafito expandido como material de partida, e incluso dos procesos consecutivos de oxidación con H_2SO_4 y KMnO_4 y lavado. La fabricación de GO permite además la fácil modificación y funcionalización del mismo mediante unión de otras especies como aminas y ésteres o su recubrimiento con nanopartículas como Fe_3O_4 , MnO_2 , MnO_4 , SnO_2 , MoO_2 , TiO_2 o CuO [72].

Una vez separadas las capas de GO, se requiere un proceso de reducción para reconstruir los enlaces de tipo sp^2 y recuperar en la medida de lo posible las propiedades de la red de grafeno, como la conductividad eléctrica perdida en la oxidación. La reducción puede ser térmica, electroquímica o mediante el uso de reactivos, entre los cuales la hidracina hidratada es el más utilizado, pero también se ha reportado el uso de otros compuestos como borohidruro de sodio, vitamina C o ácido acético [73]. Eigler y colaboradores [74] estudiaron la efectividad de los distintos métodos de reducción mediante la relación entre la semianchura (“Full Width at Half Maximum”, FWHM) de la banda 2D y el ratio I_D/I_G de los espectros Raman de muestras de GO preparadas por el método de Hummers modificado y reducidas por calentamiento a 200 °C con hidracina, vitamina C y TFA, respectivamente. Descartaron el tratamiento térmico y la hidracina porque presentaban mayores semianchuras del pico 2D. Sin embargo, si el calentamiento se realiza a temperaturas superiores, por encima de 1000 °C, se podría llegar a una alta restauración de la red gráfica, como reportó Hun, apoyándose en análisis de XRD y Raman [75].

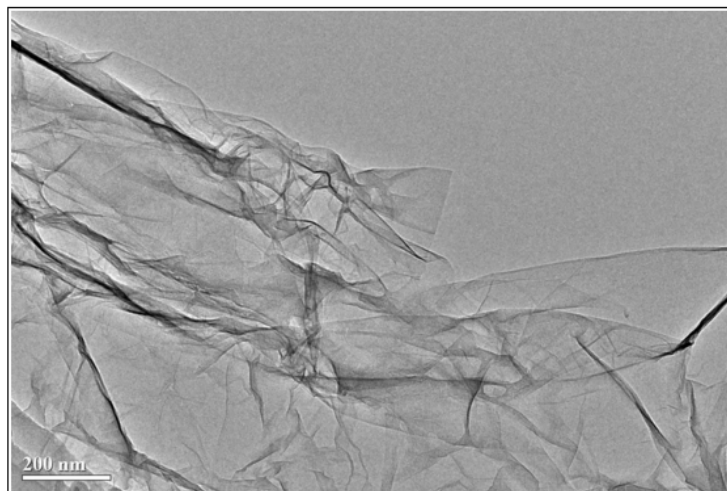


Fig. 2.20- Imagen TEM de una monocapa de óxido de grafeno reducido térmicamente. (Reproducida con permiso de ACS Material – Graphene Factory).

La reducción mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos, que sujetan los extremos de una película de GO, ha sido observada para películas depositadas sobre vidrio o polímero en una solución tampón de fosfato de sodio [76] y también, se ha reportado la reducción reversible de una multicapa de GO sobre dos electrodos de Au/Pd [77].

2.3.3.4.5- Choque térmico

La exposición de GO o de GIC's a un calentamiento rápido a temperaturas superiores a 500 °C se ha perfilado también como un método efectivo de exfoliación de estos compuestos debido a la eliminación de forma violenta de las especies intercalantes y, en el caso del GO, acompañado directamente por la reducción. Este método, por otro lado, evita el trabajo con disolventes que pueden resultar tóxicos o bien son difíciles de eliminar. Schniepp y colaboradores [78], así como también el grupo de McAllister [79], utilizaron GO, obtenido por el método de Staudenmeier, para fabricar nanoplaquetas de 1,5 nm de espesor mediante choque térmico a 1050 °C durante 30 s. Además, determinaron que la tensión necesaria para separar dos capas de GO era de aproximadamente 2,5 MPa, mientras

que a la temperatura de trabajo podían llegar a producirse presiones de hasta dos órdenes de magnitud por encima de ese valor. Zhang y colaboradores [80] compararon las conductividades eléctricas para GO reducido a 145 °C durante 5 h y expuesto 30 s a 1050 °C, llegando a obtener valores muy similares, 0,1 Sm^{-1} y 0,3 Sm^{-1} , respectivamente. Shih y su grupo [81] obtuvieron FLG (2-3 monocapas) por la ruta de intercalación de HOPG con ICl e IBr, sometiendo el grafito expandido a condiciones de 800 °C durante 5 min en atmósfera de Ar.

2.3.3.5- Materiales compuestos cerámicos con nanoplaquetas de grafeno

El grafito se ha utilizado desde hace muchos años en la fabricación de materiales compuestos cerámicos para diversas aplicaciones. Una de las más importantes, por su volumen, es la industria de refractarios, donde se utiliza para disminuir la mojabilidad y aumentar la estabilidad térmica de refractarios en contacto con fundidos [82]. El segundo campo en importancia es el de las baterías de ión-litio [83]. En este caso, se han utilizado predominantemente escamas de grafito con dimensiones laterales entre 10-200 μm , pero sin existir un interés particular por el uso de nanoestructuras.

Otras aplicaciones incluyen, debido a la alta lubricidad del grafito, el desarrollo de composites autolubricados con matrices de ZrO_2 [84], Si_3N_4 [85] o SiC [86], y también la síntesis de cerámicas conductoras, como en materiales de cemento/grafito [87] o Al_2O_3 /caolín/grafito [88], que se han probado como escudos de interferencia electromagnética.

Desde el aislamiento de la monocapa de grafeno, y con el renovado interés en los métodos de exfoliación de grafito para obtener plaquetas con tamaño nanométrico, los investigadores han propuesto nuevas aplicaciones, que son posibles gracias a las reducidas dimensiones y que, al igual que ocurrió en su momento con los nanotubos de carbono, comenzaron mayoritariamente en el área de las matrices poliméricas, observándose importantes efectos en la

conductividad eléctrica, el módulo elástico y la resistencia mecánica de dichos composites.

En materiales no poliméricos, la mayor parte de la investigación está enfocada hacia la producción de nuevos ánodos para las baterías de ión-litio, supercondensadores o fotocatalizadores [89]. Estos materiales no necesitan ser sinterizados y su procesamiento consiste, de forma general, en reacciones químicas en presencia de nanoplaquetas de GO, que quedan recubiertas por partículas de óxidos metálicos y que posteriormente se reducen con hidracina y se secan. En lo que respecta al uso de nanoplaquetas en matrices cerámicas para conseguir un sólido consolidado, hasta el momento se han producido un número comparativamente bajo de trabajos en relación a los existentes para matrices metálicas o poliméricas. El grupo de Miranzo realizó en 2017 una búsqueda exhaustiva de publicaciones con esta temática, encontrando menos de 200 trabajos, si bien se indica que este número viene presentando un crecimiento considerable desde hace 5 años, cuando se publicaron los primeros resultados en este campo [90].

De este modo, parece evidente que la investigación relacionada con el posible reforzamiento de cerámicas estructurales mediante el uso de nanoestructuras de grafeno se encuentra aún en una etapa inicial de estudio, si bien existen ya resultados y aplicaciones prometedoras, como se mostrará a continuación. Por lo tanto, se presenta una breve mención de los trabajos en esta línea, que se retomarán y referenciarán a lo largo de los siguientes capítulos para complementar la discusión sobre el comportamiento y resultados de los materiales compuestos obtenidos en este trabajo. En este sentido, se mencionarán las matrices cerámicas más importantes por su nivel de uso y propiedades, si bien se realizará especial hincapié en la matriz de alúmina, por ser el objeto del reforzamiento por estructuras de grafeno en esta tesis.

2.3.3.5.1- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/SiO₂

En 2007 Ruoff y su grupo reportaron la fabricación de conductores transparentes basados en SiO₂/grafeno [91] depositados

sobre vidrio o sustratos de SiO_2/Si , utilizando un método sol-gel, partiendo de tetrametil ortosilicato (TMOS) y GO, que posteriormente se reducía con vapores de hidracina y se consolidaba a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Los materiales con mayor contenido de GO (11 % en peso) presentaron una notable conductividad eléctrica de 45 Sm^{-1} .

En 2011, Hao y colaboradores reportaron la obtención de composites de SiO_2 /Óxido de grafeno reducido (“reduced Graphene Oxide”, rGO) para la adsorción de plomo en agua, en una reacción de dos pasos similar en su desarrollo a la llevada a cabo por Ruoff y que incluía la preparación de nanopartículas de SiO_2 en presencia de una suspensión de GO y la consecuente reducción del óxido de grafeno en presencia de SiO_2 [92].

Ya en 2017, Yi y su grupo publicaron los datos de la síntesis hidrotermal en un solo paso, usando tetraetoxisilano (TEOS) y GO en condiciones ácidas, de composites micro-mesoestructurados de SiO_2 /rGO para la adsorción de cromo en agua [93].

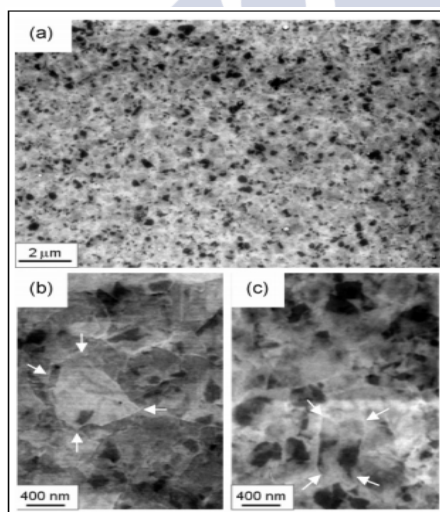


Fig. 2.21- Imágenes SEM de un composite de rGO/SiO_2 con un 6,6% en peso de fase dispersa; a) imagen general del composite después de tratamiento térmico; Imágenes de detalle antes (b)) y después (c)) del tratamiento térmico. Las flechas señalan los bordes de las hojas de rGO (Tomada de [91], con permiso de American Chemical Society, Copyright 2007).

2.3.3.5.2- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/Si₃N₄

El grupo de Corral, en 2011 [94], fue el primero en obtener importantes aumentos en la tenacidad de materiales compuestos de Si₃N₄ ricos en fase α reforzados con nanoplaquetas de grafeno, obtenidos en molino de bolas y consolidados por “Spark Plasma Sintering” (SPS). De esta manera reportaron aumentos de hasta un 235% en la tenacidad de los composites con respecto al material monolítico.

Por su parte, los trabajos de Balaszi y colaboradores [95] les llevaron a obtener matrices con una transformación completa a la fase β y reforzadas con distintas estructuras de grafeno en cuanto a grosor y tamaño de los apilamientos y consolidados mediante prensado isostático en caliente (“Hot Isostatic Pressing”, HIP) a 1700 °C. De esta forma, observaron valores de tenacidad hasta un 50% superiores a los del material monolítico fabricado en las mismas condiciones.

La investigación en el campo de estos composites de Si₃N₄ continuó con la aplicación de otras técnicas de conformado y consolidación, así como el estudio de otras propiedades, como los llevados a cabo por Ramírez y colaboradores [96] o los grupos de Yang [97] y Dusza [98].

2.3.3.5.3- Materiales de ZrO₂, ZrB₂, SiC y TaC con nanoplaquetas de grafeno

La obtención de un composite a partir del mezclado de polvos de ZrO₂ y GO en etanol mediante molino de bolas, y su posterior sinterización sin presión a 1300 °C, fue llevada a cabo por Yin y colaboradores en 2012 [99]. Sin embargo, la densidad relativa obtenida fue del 70 % por lo que solamente se estudió la superficie de fractura donde aparecían las nanoplaquetas homogéneamente distribuidas y se observaron procesos de extracción.

Trabajos posteriores, el primero sobre el reforzamiento de materiales compuestos de ZrB₂ [100] y el segundo utilizando una matriz de TaC [101] mostraron que las nanoplaquetas de grafeno

“prístino” soportan el proceso de densificación por SPS a muy altas temperaturas, ya que los composites fueron sinterizados a 1900 °C y 1850 °C, respectivamente. En ambos casos se observó el aumento de la tenacidad en más del 80% para contenidos cercanos a un 5 % en volumen de nanoplaquetas. También cabe destacar el trabajo del grupo de Agarwal en la obtención de composites de TaC y NbC [102] con un 3% en volumen de adición de nanoplaquetas de grafeno, consolidados por SPS, consiguiendo mejoras de cerca del 90% en la tenacidad del material con respecto a las matrices monolíticas.

Materiales compuestos de distintos politipos de SiC con nanoplaquetas de grafeno se han obtenido por el crecimiento in situ de las capas de grafeno en granos de SiC, al sinterizar por SPS a temperaturas por encima de 1300 °C, mediante un mecanismo similar al crecimiento epitaxial en obleas monocristalinas. La conductividad eléctrica aumenta de esta forma en hasta 10 órdenes de magnitud con respecto a materiales monolíticos con los mismos aditivos pero densificados por otras técnicas [103].

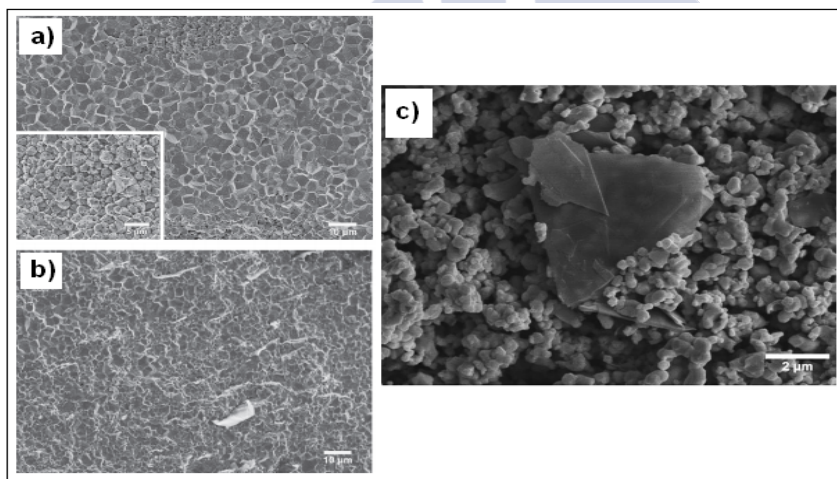


Fig. 2.22- Imágenes SEM de: a) TaC monolítico con el inset mostrando una zona de mala consolidación de los polvos; b) composite de nanoplaquetas de grafeno/TaC con un 3% en peso de fase dispersa, en el que se aprecia la disminución del tamaño de grano; y c) polvo del composite antes de la sinterización con la presencia de nanoplaquetas de grafeno. (Adaptada de [101], con permiso de Elsevier, licencia n° 4256450814331).

2.3.3.5.4- Materiales de nanoplaquetas de grafeno/ Al_2O_3

En el año 2009 se publicó el primer trabajo sobre la dispersión homogénea de nanoplaquetas de grafeno con polvos de alúmina y su sinterización por SPS [104]. Es esta la técnica más usada para la consolidación de este tipo de materiales, si bien, debido a las limitaciones que presenta en cuanto a tamaño y forma de los especímenes obtenidos, se ha investigado la posibilidad de sinterizar composites grafeno/ Al_2O_3 mediante otras técnicas como HIP, prensado uniaxial en caliente, sinterización sin presión en atmósfera controlada o incluso consolidación por microondas. Si bien los valores obtenidos varían en función del método de sinterización empleado y del procesamiento dado al composite, en todos los casos reportados se observan aumentos de la resistencia mecánica, la tenacidad de fractura, la resistencia al desgaste y la conductividad para adiciones bajas de nanoplaquetas de grafeno.

Usando SPS para sinterizar composites producidos por sonicación y procesamiento en polvo, Porwal y colaboradores [105] consiguieron aumentar la tenacidad de la alúmina en un 40% añadiendo un 0,8% en volumen de nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación directa en fase líquida.

Liu y colaboradores investigaron los efectos de la adición de nanoplaquetas de grafeno en la microestructura y propiedades mecánicas de composites con matriz de Al_2O_3 consolidados por SPS [106]. Mostraron que las nanoplaquetas podían distribuirse homogéneamente en la matriz, si bien presentaban cierta tendencia a agregarse, presentando las piezas cierto nivel de porosidad. Aun así, la adición de nanoplaquetas de grafeno permitió el aumento de la resistencia a la flexión y la tenacidad en un 30,75% y un 27,20%, respectivamente.

Gutiérrez-González y colaboradores obtuvieron nanocomposites de GO/ Al_2O_3 , con la reducción in situ del GO durante la sinterización por SPS. Estos composites mostraron, para un contenido de nanoplaquetas de rGO de 0,22% en peso, una mejora del 50% en las

propiedades mecánicas, un aumento en la conductividad eléctrica de hasta 8 órdenes de magnitud, una reducción de la tasa de desgaste del 50% y una disminución del coeficiente de fricción del 10%, todo en relación a la alúmina monolítica usada como referencia [107].

El trabajo de Benavente y colaboradores también emplea la reducción in situ en un solo paso del GO en los nanocomposites GO/Al₂O₃, pero empleando sinterización por microondas. De esta forma, con un 2% en peso inicial de GO en el polvo del composite, consiguieron un aumento de la densificación y reducción del tamaño de grano, así como una mejora de las propiedades mecánicas, con respecto al mismo composite sinterizado por técnicas convencionales [108].

Usando sinterización sin presión en atmósfera controlada, Kamali y colaboradores produjeron composites de Al₂O₃ con un 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por exfoliación electroquímica, consiguiendo un 45% de mejora en la tenacidad de fractura con respecto a la alúmina monolítica [109]. El grupo de Liu, por su parte, empleó nanoplaquetas de grafeno comerciales obtenidas por choque térmico de GIC's para fabricar composites de Al₂O₃ con los que consiguieron, para un 0,75% en volumen de adición de nanoplaquetas, una mejora del 60% en resistencia a flexión y del 70% en tenacidad con respecto al material monolítico [110]. El grupo de Kim, utilizando sonicación de grafito expandido electroquímicamente, produjo dispersiones de nanoplaquetas con las que fabricaron composites que mejoraron, para adiciones de un 0,25% en volumen, hasta en un 48% y un 28%, respectivamente, la tenacidad de fractura y la resistencia a la flexión de la alúmina de referencia, a la vez que se reducía la tasa de desgaste en un orden de magnitud [111].

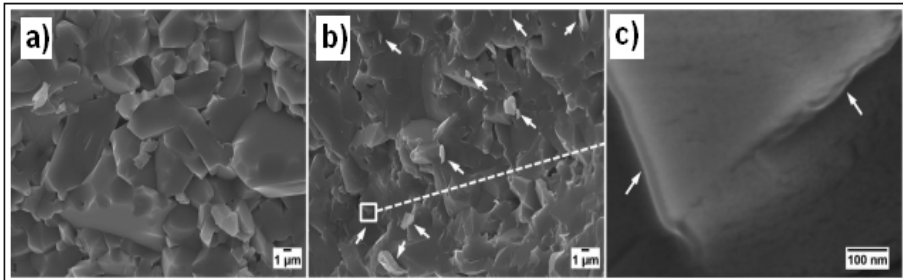


Fig. 2.23- Imágenes SEM de superficies de fractura de materiales sinterizados sin presión en atmósfera controlada: a) Al_2O_3 monolítica; b) composite de nanoplaquetas de grafeno/ Al_2O_3 con un 0,75% en volumen de fase dispersa y c) aumento de la zona delimitada remarcada en b). Las flechas indican la presencia de nanoplaquetas de grafeno. (Tomada de [110], con permiso de American Chemical Society, Copyright 2016).

2.3.3.5.5- Biomateriales con nanoplaquetas de grafeno

Zhu y colaboradores [112] compararon las propiedades mecánicas y la biocompatibilidad de composites de nanotubos de carbono de pared múltiple (“Multiwalled Carbon Nanotubes”, MWCNT)/hidroxiapatita (HA) y de nanoplaquetas de rGO/hidroxiapatita, basándose en resultados favorables sobre el crecimiento de osteoblastos en nanoestructuras de carbono. Las dispersiones tanto de MWCNT como de rGO se realizaron en agua por medio de ultrasonidos y la densificación se llevó a cabo por SPS a 1000 °C. Solamente se observó un incremento en la resistencia a la flexión para el 0,5 % en peso de rGO, mientras que los MWCNT’s sí aumentaron la resistencia para los tres contenidos estudiados (0,5, 1,5 y 2 % en peso). La proliferación de osteoblastos también fue mayor en los cultivos sobre MWCNT/HA, aduciendo este efecto a que las grandes superficies de las nanoplaquetas comparada con las de los nanotubos no permitía una adecuada adhesión de las células. Zhang y colaboradores, por su parte, obtuvieron composites de nanoplaquetas de grafeno/HA sinterizando por SPS a 1150 °C, obteniendo mejoras, para un contenido del 1% en peso de nanoplaquetas, del 80% en la tenacidad de fractura, así como en la adhesión de osteoblastos y la mineralización del apatito en tests in-vitro, comparación con el HA puro [113].

Con el objetivo de reforzar el fosfato cálcico bifásico (“Biphasic Calcium Phosphate”, BCP) también se han preparado materiales compuestos mezclando los polvos de BCP con nanoplaquetas de grafeno dispersas en bromuro de cetiltrimetilamonio y con una posterior densificación por prensado uniaxial en caliente a 1150 °C aplicando 30MPa de presión [114]. De esta forma se reportó la orientación preferente de las nanoplaquetas con el plano ab perpendicular a la dirección de presión y, para un contenido del 1,5% en peso se llegó a aumentar la tenacidad de fractura en un 75%.

2.3.3.6- Propiedades mecánicas y posibles mecanismos de refuerzo por nanoplaquetas de grafeno en composites de Al_2O_3

En el caso de una cerámica reforzada con fibras, la resistencia y tenacidad del material depende de la interfase entre cerámica y fibra. Cuando una grieta se inicia y comienza a propagarse, la carga se transfiere de la matriz cerámica a la fibra mediante el avance de la grieta. Si la interfase fibra-cerámica es débil, la fibra permanecerá intacta y la grieta es desviada, mientras que si por el contrario la interfase es demasiado fuerte, la grieta penetrará a través de la fibra y el composite será tan frágil como la cerámica monolítica. De forma similar a como lo hace en un composite reforzado por fibras, una grieta puede propagarse de tres maneras distintas en una cerámica reforzada con grafeno, esto es, como grieta desviada en un sentido, como grieta desviada en dos sentidos, o como grieta penetrante. Sin embargo, el comportamiento de la propagación de la grieta puede considerarse distinto en el caso de los composites cerámicos reforzados con grafeno y nanoplaquetas de grafeno con respecto a los composites reforzados con fibras.

Si existe un contacto íntimo y fuerte entre las nanoplaquetas de grafeno y la matriz cerámica, la extraordinaria resistencia, tenacidad y el gran área de contacto disponible por parte de las nanoplaquetas impide que las grietas se propaguen a través de ellas, por lo que, para extenderse, las grietas deben tomar un camino más tortuoso, como se esquematiza en la Fig. 2.24. Además, la fuerza requerida para el arrancamiento del grafeno en el composite es mayor que la necesaria

para el de una nanofibra debido a la mayor superficie específica de las nanoplaquetas de grafeno y el alineamiento y “recubrimiento” de los granos cerámicos por parte de los refuerzos tipo grafeno. El tamaño máximo de las nanoplaquetas es también habitualmente mayor que el de una nanofibra, lo que aumenta el camino por el que se debe desviar la grieta en su propagación. Todas estas circunstancias son las que convierten a las nanoplaquetas de grafeno en un buen refuerzo en matrices cerámicas, y son responsables del aumento de resistencia y tenacidad en composites cerámicos reforzados con grafeno y nanoplaquetas de grafeno [115].

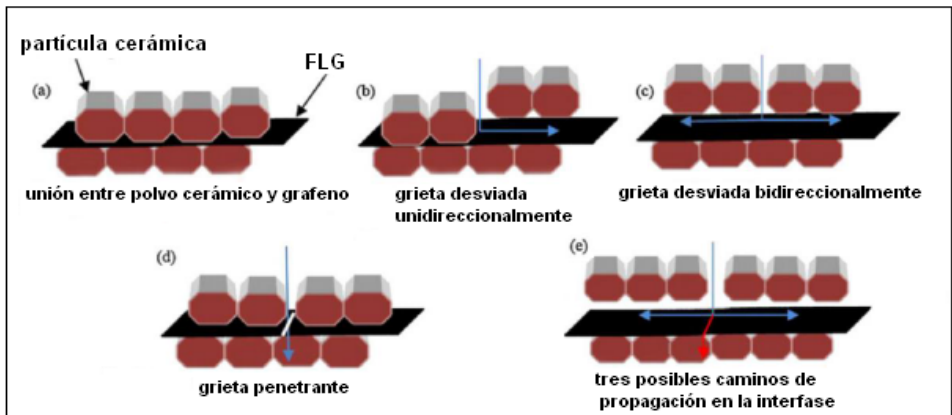


Fig. 2.24- Esquema de algunos mecanismos de refuerzo en un composite cerámico reforzado con estructuras de grafeno: a) unión entre grafeno y partículas cerámicas; b) grieta desviada en un sentido por la presencia de FLG; c) grieta doblemente desviada; d) grieta penetrante en el grafeno; e) situación más probable en el refuerzo con grafeno, en el que las grietas no se propagan a través del FLG como en d), sino que son desviadas en la superficie del grafeno o deben rodearlo para propagarse. (Adaptada de [115], con permiso de Elsevier, licencia nº 4256960404053).

De este modo, la presencia de grafeno en los composites de matriz cerámica, y en particular en los composites de Al_2O_3 , origina un refuerzo basado en cinco grandes puntos o mecanismos:

- Deflexión o desvío del frente de grieta al encontrarse en su avance con las nanoplaquetas de grafeno posicionadas mayoritariamente en los bordes de grano de la Al_2O_3 .

- Detención de la grieta, que puede ser una disminución considerable de la velocidad de avance del frente de grieta o incluso su parada total, debido a la presencia de las nanoplaquetas.
- Puenteo de grieta por parte de las nanoplaquetas de grafeno, que puede ir acompañado de arrancamiento o “pull-out” del FLG, y que en ambos casos supone una elevada disipación de energía de fractura.
- Ramificación de grietas, que se produce cuando el frente de grieta se encuentra con las nanoplaquetas en su avance y se ve forzado a rodearlas, generando en este proceso microgrietas que disipan parte de la energía de fractura.
- Además, la presencia de las nanoplaquetas en los bordes de grano de Al_2O_3 inhibe el crecimiento de grano, lo que resulta en una mejora de las propiedades mecánicas en comparación con las de un material monolítico obtenido en las mismas condiciones (Fig. 2.25).

Estos mecanismos de refuerzo pueden observarse en la Fig. 2.26 y han sido recogidos por numerosos autores para composites de Al_2O_3 con adiciones de grafeno, nanoplaquetas de grafeno “prístino” u óxido de grafeno reducido [111], [116]–[118].

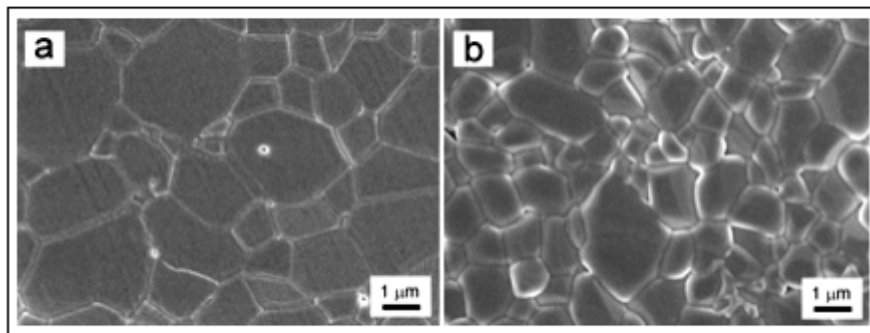


Fig. 2.25- Refinamiento en el tamaño de grano en un composite Al_2O_3 /nanoplaquetas de grafeno frente al material monolítico: a) Al_2O_3 monolítica y b) composite con 2% en peso de nanoplaquetas de grafeno y Al_2O_3 . (Tomada de [120], permitido por Horizon Research Publishing Corporation, bajo licencia Creative Commons CC BY 3.0).

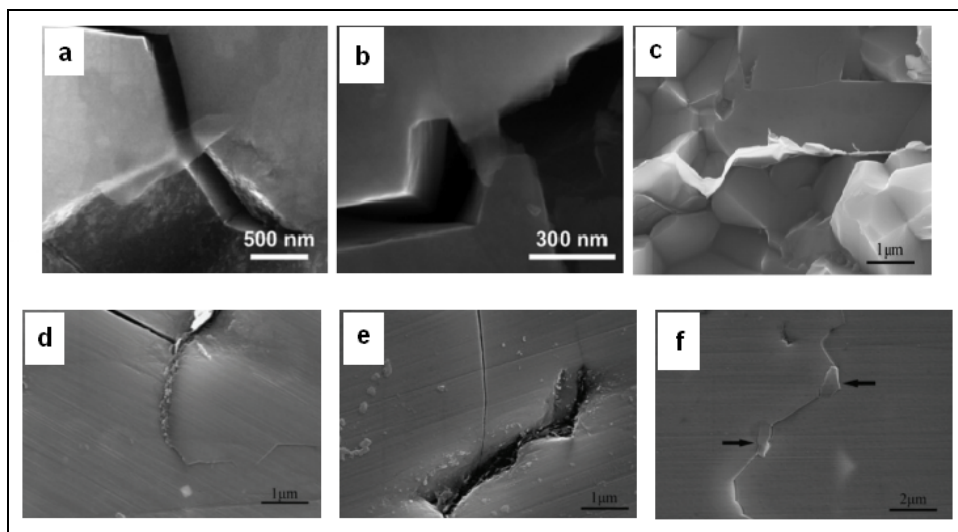
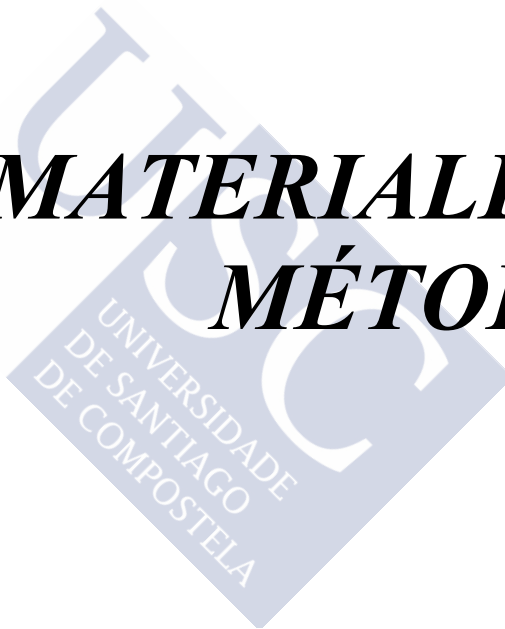


Fig. 2.26- Mecanismos de refuerzo de composites de Al_2O_3 con nanoplaquetas de grafeno: a) y b) puenteo de grieta por nanoplaquetas de grafeno de distinto grosor , c) pull-out o arrancamiento de nanoplaquetas de grafeno, d) deflexión de grieta, e) detención de grieta y f) ramificación de grietas. (Adaptada de [117] y [119], con permiso de Elsevier, licencias nº 4256960788118 y 4256960962498).



MATERIALES Y MÉTODOS





3- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1- MÉTODOS

En esta Sección se presentan y describen los fundamentos, condiciones y parámetros utilizados de los principales métodos de fabricación y caracterización empleados en este trabajo. En primer lugar se desarrollan los métodos de obtención y caracterización de las suspensiones de FLG, pormenorizando el esquema de trabajo seguido, y a continuación se recogen los métodos de fabricación y medida de propiedades de los nanocomposites FLG/Al₂O₃ preparados, también en base al procedimiento empleado de forma sistemática. Por último, se recogen algunos métodos comunes a ambas partes del trabajo.

3.1.1- EXFOLIACIÓN DE GRAFITO ASISTIDA POR SURFACTANTE EN FASE ACUOSA PARA LA OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE FLG

Si bien los métodos bottom-up como la deposición CVD son los que permiten la obtención de grafeno con un control preciso sobre el número de capas depositadas y la calidad de la red de átomos de carbono, la cantidad obtenida, las condiciones del proceso y su coste no son adecuados para la producción de cantidades de grafeno como las requeridas para la fabricación industrial de composites [33]. Es por esto que se emplean los métodos top-down. Estos métodos son más eficientes en cuanto a coste y cantidad de producto obtenida, pero tienden a producir no grafeno monocapa, sino una mezcla de nanoplaquetas de grafeno con diferentes grosores. Si bien las excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas del grafeno varían según se incrementa el número de monocapas en una nanoplaqueta, tendiendo hacia las propiedades del grafito [121], si el número de monocapas por nanoplaqueta se mantiene por debajo de 10, las propiedades todavía pueden ser consideradas como suficientemente adecuadas para la fabricación de composites, y el material, conocido como “Few-layers-graphene” (FLG), puede ser utilizado como refuerzo en materiales compuestos [122]. De este modo, y para la obtención de grandes cantidades de FLG en un proceso escalable, se investigó la oxidación, exfoliación y posterior

reducción de grafito, obteniéndose así óxido de grafeno reducido (“reduced Graphene Oxide”, rGO). Esta metodología permite la obtención de relativamente grandes cantidades de material, pero requiere el uso de ácidos y oxidantes fuertes, que además de ser peligrosos en su empleo, introducen un número muy importante de defectos basales en los planos de átomos de carbono del rGO, por lo que la estructura del grafeno no puede ser completamente restituida en el proceso final de reducción, afectando considerablemente a las propiedades del FLG producido [123].

Una alternativa a la producción de rGO es la exfoliación directa de grafito. Para exfoliar las capas de grafeno en la estructura grafitica, se debe vencer la fuerza cohesiva de los enlaces π - π entre orbitales p perpendiculares al plano de los átomos de carbono con hibridación sp^2 (Fig. 3.1). Para una distancia entre planos de grafeno de 0,34 nm, esta energía es de aproximadamente 61 meV/átomo [124].

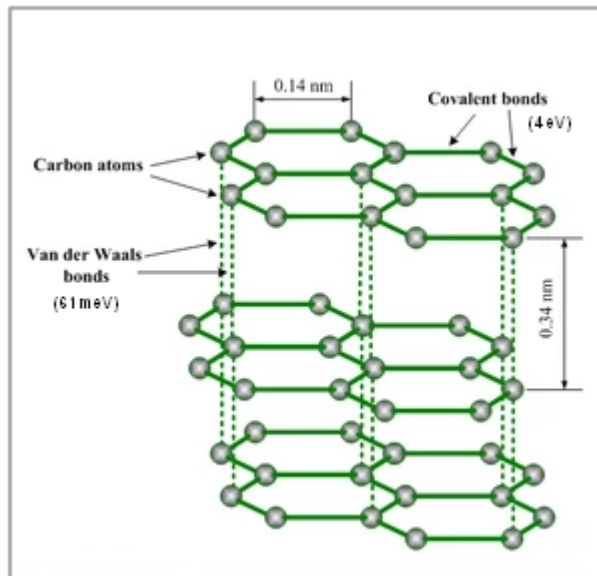


Fig. 3.1- Estructura del grafito, con enlaces covalentes entre átomos de carbono con hibridación sp^2 en el plano (001) y uniones débiles por enlaces de Van der Waals entre planos, a una distancia de 0,34 nm. (Tomada de [125], permitido por Scientific and Academic Publishing, bajo licencia Creative Commons CC BY 3.0).

Si bien la atracción de Van der Waals entre capas de grafeno en el grafito es suficientemente débil como para permitir que los planos de átomos de carbono se deslicen entre sí en la dirección perpendicular al plano (001), es a la vez lo suficientemente fuerte como para convertir a la exfoliación completa del grafito en capas individuales de grafeno en una tarea complicada.

Los primeros intentos reportados de exfoliación de grafito para conseguir monocapas de grafeno se remontan al trabajo de Brodie, en el año 1859 [126], y desde entonces se reportaron otros intentos, con poco éxito [127], [128]. No fue hasta el aislamiento por exfoliación micromecánica llevado a cabo por Geim y Novoselov en 2004 que se reanudaron los esfuerzos por conseguir la exfoliación de grafito y otros materiales 3D para la obtención de estructuras 2D.

Como se ha mencionado, para una exfoliación efectiva del grafito deben vencerse las fuerzas de Van der Waals entre los planos de grafeno. Una estrategia para facilitar la consecución de este objetivo es la inmersión del material a exfoliar en líquidos. La energía potencial entre monocapas de grafeno viene marcada por las interacciones tipo London en el sistema, que se reducen considerablemente en presencia de un solvente [129]. La naturaleza altamente hidrófoba del grafeno implica la imposibilidad de la exfoliación de grafito en agua, y Coleman y colaboradores demostraron que, si se empleaba un medio de exfoliación cuya energía superficial fuese similar a la del grafeno, en torno a 40 mJ/m^2 , la exfoliación directa de grafito para la obtención de grafeno “prístino” es posible, si bien los rendimientos del proceso son relativamente bajos [130]. Si se pretende emplear un medio simple, como un solo disolvente, para el proceso de exfoliación, la condición anterior conlleva el empleo de disolventes orgánicos de alto punto de ebullición, elevado coste y perjudiciales para la salud y el medio ambiente, como la dimetilformamida (DMF) o la N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Como alternativa al empleo de disolventes como los citados, especialmente considerando el escalado y la industrialización de la exfoliación de grafito para producir nanoplaquetas de grafeno “prístino”, que requiere un proceso con el menor coste posible e idealmente el uso de medios respetuosos con la salud y el medio ambiente, Liu y colaboradores [131] reportaron la posibilidad de exfoliar grafito en mezclas de agua y etanol. Las concentraciones obtenidas de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión eran bajas, pero las suspensiones permanecían estables durante incluso años, por lo que la exfoliación en medio acuoso de grafeno se demostró posible.

Por otra parte, y paralelamente, se ha estudiado el efecto de la adición de surfactantes al medio de exfoliación para facilitarla y estabilizar las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno. Los surfactantes pueden actuar en el medio adsorbiéndose sobre la superficie de las nanoplaquetas de grafeno y provocando su estabilización frente al reagregamiento, ya sea provocando repulsión electrostática o impedimentos estéricos, en función de la naturaleza y tipo de surfactante empleado. Si se emplean surfactantes iónicos, se obtendrá una estabilización electrostática basada en la teoría DLVO, mientras que si se emplean surfactantes no iónicos o poliméricos, la estabilización vendrá dada por la repulsión estérica fruto de la disminución de entropía en el sistema por la reducción de las posibles conformaciones que las cadenas del surfactante pueden adoptar una vez adsorbidas sobre las nanoplaquetas de grafeno, al interactuar con las cadenas de otras nanoplaquetas próximas cubiertas por surfactante [132].

Yeon y colaboradores [65] combinaron los efectos del ajuste de la energía superficial en el medio con la presencia en el mismo de surfactantes iónicos, y comprobaron que el ajuste de la energía superficial hasta valores próximos a 40 mJ/m^2 favorecía la penetración de las moléculas de surfactante en la estructura del grafito para adherirse a las superficies de las nanoplaquetas de grafeno, lo que favorecía la exfoliación, a la vez que las suspensiones de nanoplaquetas exfoliadas se veían estabilizadas por la acción

electrostática del propio surfactante. Este enfoque fue el elegido en este trabajo para la preparación del medio en el que se llevarán a cabo las exfoliaciones de grafito para la obtención de suspensiones de FLG. De esta manera, se emplean disoluciones de un 15% en peso de etanol en agua, con la adición de 2,6 mM de dodecilsulfato sódico como surfactante aniónico.

Una vez elegido el medio en el que se introducirá el grafito para su exfoliación, el estudio se centra en los mecanismos por los cuales se transmite a dicho medio la energía necesaria para vencer las fuerzas de Van der Waals que mantienen los planos de grafeno unidos en el grafito. Los mecanismos más ampliamente investigados y que son los que se compararán en esta tesis son la ultrasonificación [24], [133], la exfoliación por cizalla [33] y la molienda de atrición [60].

3.1.1.1- Proceso de obtención y caracterización de suspensiones de FLG

Para la primera parte del trabajo recogido en esta tesis, se ha seguido un proceso sistemático de obtención y caracterización de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso, que se resume a continuación y se presenta en el esquema de la Fig. 3.2.

En primer lugar, se han de obtener las suspensiones acuosas de partida de grafito, que serán objeto de exfoliación. Para ello, es necesario preparar el medio acuoso en el que se realizará el proceso. Esto se consigue añadiendo un 15% en peso de etanol al volumen necesario para cada ensayo de agua mili-Q, y disolviendo un 2,6 mM de dodecilsulfato sódico (SDS), que actuará como surfactante, favoreciendo la exfoliación y estabilizando al FLG. Esta mezcla se agita mecánicamente durante 10 minutos con el fin de homogeneizarla y favorecer la disolución del surfactante, y para comprobar que la tensión superficial de este medio así preparado, denominado “blanco”, se encuentra en torno al valor deseado y considerado óptimo para la exfoliación de grafito (~ 41.0 mN/m), se utiliza el método del estalagmómetro por comparación con agua mili-Q.

Una vez que se dispone del blanco para los ensayos y se ha comprobado su tensión superficial, se mezcla con el grafito descrito en la Sección 3.2.1 de este Capítulo para formar las mezclas iniciales que se someterán a exfoliación. En todos los casos, para poder realizar una comparación adecuada, se escoge una concentración de grafito inicial en el medio de 100 g/l. Para favorecer la mezcla y mojabilidad del grafito por parte del blanco, lo que favorece los posteriores procesos de exfoliación, se ha observado que debe verterse el líquido sobre el grafito ya contenido en el recipiente en el que se vaya a llevar a cabo el proceso de obtención de nanoplaquetas de grafeno, y agitar levemente, de forma manual y durante un minuto, las suspensiones iniciales de grafito antes de someterlas a los métodos de exfoliación.

El siguiente paso es la aplicación del método de exfoliación elegido en cada caso. Cada uno de los métodos y sus condiciones y características particulares se detallan en las Secciones correspondientes de este Capítulo. Como punto común a todos los métodos, se toman muestras a 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 y 14 h, que se emplearán para el cálculo de la concentración de FLG en cada caso, así como, en el caso de la suspensión final tras 14 h de exfoliación, para la caracterización y la determinación de la calidad de las nanoplaquetas obtenidas con cada método.

A continuación se centrifuga cada muestra a 1500 r.p.m. durante 30 minutos para separar el grafito no exfoliado y las nanoplaquetas de mayor tamaño, y se recoge y conserva, pipeteando, aproximadamente el 80% del sobrenadante presente tras el centrifugado. Cabe destacar que el grafito no exfoliado sedimentado puede simplemente secarse y volver a emplearse en nuevos procesos de exfoliación, pudiendo aumentar así el rendimiento del proceso de exfoliación.

El siguiente paso es la determinación de la concentración de las suspensiones de FLG. Para ello, se emplea espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1), calculándose la concentración de nanoplaquetas en suspensión a través de la absorbancia mediante la ley de Lambert-Beer [134]. El coeficiente de absorción debe calcularse previamente para

cada método de exfoliación, por lo que se seca un volumen conocido de una muestra de suspensión a 80 °C y se determina la concentración. Como la suspensión seca presentará residuos de SDS, para conocer con exactitud la concentración de FLG se realiza un análisis termogravimétrico (ATG, Sección 3.1.2.3 de este Capítulo) que permite obtener con exactitud la fracción grafitica en las muestras. Conocida de esta forma la concentración de una muestra de suspensión, se realizan las diluciones que permitan obtener, tras la medida de sus absorbancias y conocidas sus concentraciones, el valor del coeficiente de absorción para cada método de exfoliación empleado. Una vez determinado el coeficiente de absorción para un modo de exfoliación dado, la medida de absorbancias de una muestra permitirá determinar directamente su concentración.

Para determinar la calidad del FLG obtenido con cada método de exfoliación se atiende al número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta, el tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno y el tipo de defectos presentes en la estructura. Todos estos datos se obtienen aplicando espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2 de este Capítulo) a muestras de las suspensiones, depositadas gota a gota y secadas sobre papel de aluminio. Además, para determinar la efectividad de los procesos de exfoliación, se realiza espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1 de este Capítulo) sobre muestras depositadas gota a gota y secadas de suspensiones obtenidas con cada método de exfoliación, así como al blanco y la mezcla inicial grafito-blanco. Por último se obtienen imágenes de microscopía SEM y TEM (Secciones 3.1.5.2 y 3.1.5.3) para explorar visualmente el aspecto, la forma y el nivel de aglomeración de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas en cada caso.

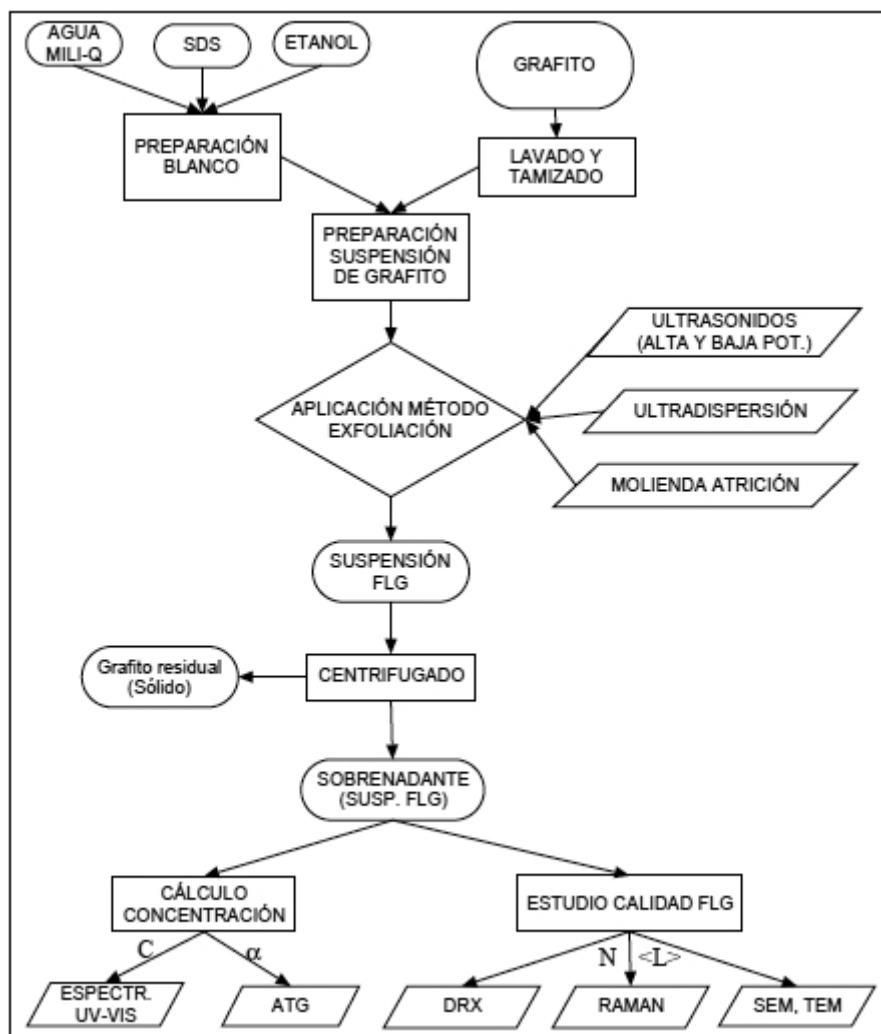


Fig. 3.2- Esquema del procedimiento seguido para la preparación de suspensiones de FLG con cuatro métodos distintos de exfoliación de grafito asistida por surfactante en fase acuosa y el cálculo de las concentraciones y la calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas en cada caso.

3.1.1.2- Ultrasonificación

La aplicación de ultrasonidos fue la primera opción estudiada a la hora de transmitir a un medio acuoso una energía suficiente para separar las nanoplaquetas de grafeno de la estructura del grafito, en

presencia de surfactantes [63]. El método se basa en el aprovechamiento de la energía acústica producida por una fuente de ultrasonidos. Este aprovechamiento ocurre mediante el proceso de cavitación. La cavitación o aspiración en vacío es el efecto hidrodinámico que se produce cuando se crean cavidades de vapor dentro de un fluido en estado líquido en el que actúan fuerzas que responden a diferencias de presión. Si en el proceso se alcanza la presión de vapor del líquido a nivel local, las moléculas que lo componen pasan instantáneamente a estado vapor, formándose burbujas o, más correctamente, cavidades en el seno del líquido. Las burbujas formadas se desplazan a zonas de mayor presión y terminan implosionando, produciendo una estela local de gran energía.

Los ultrasonidos se propagan en forma de una serie de ondas de compresión y expansión a través de un medio, en este caso la fase acuosa en la que se realiza la exfoliación. En un medio líquido, el ciclo de expansión y compresión de los ultrasonidos puede generar suficiente presión como para vencer las fuerzas de cohesión de las moléculas del líquido, separándolas localmente y creando microcavidades. Estas cavidades van creciendo durante los distintos ciclos de compresión y descompresión, hasta el punto de poder llegar a alcanzar un tamaño inestable, del orden de micrómetros, que le impide absorber de manera eficiente la energía dada por las diferencias de presión. Sin esa energía, la microcavidad no se puede mantener y el líquido que la rodea entra violentamente en ella. La rápida compresión de los gases dentro de la cavidad genera temperaturas y presiones altamente localizadas que llegan a superar los 5000 °C y las 2000 atm (Fig. 3.3), provocando ondas de choque y chorros de líquido con velocidades locales de hasta 400 km/h, que inducen efectos mecánicos y que, en el caso del uso de los ultrasonidos para conseguir la exfoliación de un material, conllevan energía suficiente para la separación de las distintas capas. La energía generada en el proceso de ultrasonidos puede ser calculada según:

$$E = P \cdot t \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

Donde: E es la energía transmitida al medio, P es la potencia acústica transmitida y t es el tiempo de aplicación de los ultrasonidos.

Sin embargo, la energía acústica generada por el equipo de ultrasonidos no siempre se transmitirá de la misma forma en todos los medios y todas las condiciones, puesto que la potencia acústica (energía vibracional acústica) depende tanto de parámetros del equipo de ultrasonidos como del medio en el que se aplican, según:

$$P = \frac{1}{2} \rho c A^2 (2\pi f)^2 a \quad [\text{Eq. 3.2}]$$

Donde: ρ es la densidad del medio, c es la velocidad de transmisión de la onda acústica en el medio, A es la amplitud de la oscilación del generador de ultrasonidos, f es la frecuencia de la vibración y a es el área a través de la cual se realiza la emisión de los ultrasonidos.

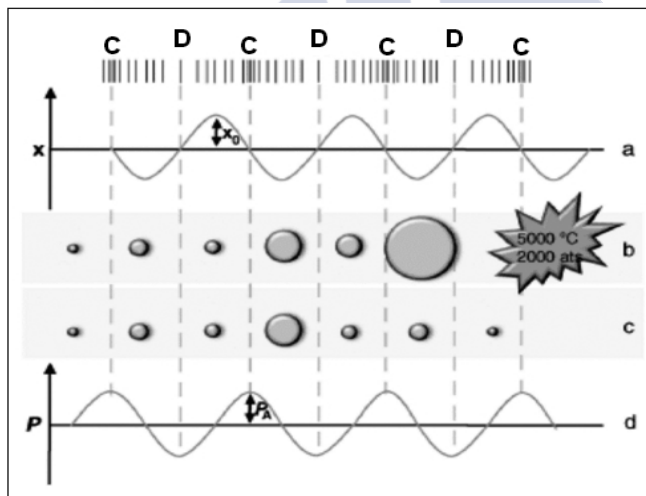


Fig. 3.3- Creación de cavitación estable e inestable: a) Desplazamiento de la onda sonora, provocando los ciclos de compresión (C) y descompresión (D); b) cavitación inestable, con la implosión de la microcavidad generando localmente temperaturas y presiones muy elevadas; c) cavitación estable, en la que las cavidades no evolucionan hasta implosionar y d) perfil de presión en el medio. (Tomada de [135], con permiso de John Wiley and Sons, licencia n° 4256980017893).

Para conocer la potencia realmente transmitida al medio, que también depende de otras variables como la temperatura, la viscosidad o el volumen total de medio, así como del instrumento concreto empleado, se requiere algún procedimiento de medida indirecta de la misma. El más extendido es el procedimiento calorimétrico [136]. Se trata de un procedimiento relativamente sencillo, rápido y de bajo coste que permite la medida directa de la energía acústica suministrada a un líquido por sonicación. El método se basa en la determinación del incremento de temperatura en el medio a lo largo de un tiempo de aplicación de los ultrasonidos, entendido este incremento como el efecto global producido por los fenómenos de cavitación inducidos por los ultrasonidos en el medio líquido. De esta forma, la potencia acústica efectiva en el medio puede conocerse según:

$$P = \frac{dT}{dt} MC_p \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

Donde: T es la temperatura puntual del medio, t es el tiempo, C_p es el calor específico del líquido y M es la masa de líquido.

De esta forma, se puede conocer de manera más precisa la energía transmitida al medio en el que se desea exfoliar el grafito. En este trabajo, la aplicación de ultrasonidos se llevó a cabo en dos configuraciones distintas, la aplicación directa de ultrasonidos en la fase acuosa que contiene al grafito mediante una sonda de ultrasonidos de alta potencia, y la introducción de un recipiente conteniendo al medio acuoso en un baño de ultrasonidos de baja potencia.

3.1.1.2.1- Baño de ultrasonidos de baja potencia

El método de aplicación de ultrasonidos de baja potencia para la exfoliación de grafito consiste en la introducción de un recipiente que contenga la mezcla inicial de grafito y medio acuoso en un baño de ultrasonidos. En esta disposición, los transductores de los que dispone el equipo transmiten la energía acústica al agua del baño, donde parte se comienza a disipar produciendo cavitación en el medio, y desde ahí se transmite, a través de las paredes del recipiente contenedor a la

mezcla de grafito y medio de exfoliación. Parece evidente que, puesto que parte de la energía se disipa fuera del medio de exfoliación, no toda la potencia nominal del aparato se transmite y emplea para la exfoliación. Es por esto que se emplea el método calorimétrico descrito anteriormente para indicar también la potencia real transmitida por el baño de ultrasonidos en el medio de exfoliación. El ensayo para la determinación de la potencia transmitida por el método calorimétrico debe realizarse con el mismo tipo de recipiente usado para la exfoliación del grafito, puesto que la forma y el material del mismo influyen en la transmisión de las ondas de ultrasonidos en este caso [135]. Por otra parte, la principal ventaja del empleo de un baño de ultrasonidos es que la fuente de emisión o amplificación de ultrasonidos no entra en contacto en ningún momento con la muestra a tratar, que además puede encontrarse fácilmente en un medio cerrado. Si bien esto es un detalle que puede ser importante durante el uso de medios biológicos o si se debe evitar a toda costa cualquier contaminación de la muestra, no es un factor que se pueda considerar fundamental en el caso del proceso de exfoliación de grafito en medio acuoso.

El equipo utilizado en este trabajo es un baño de ultrasonidos Branson 3510E-MH de baja potencia (100 W, 42 kHz), que se muestra en la Fig. 3.4. El baño se llena con agua fría que, durante los ensayos de exfoliación, se renueva periódicamente para evitar el aumento de temperatura en el medio, que influiría tanto al desempeño de los ultrasonidos como a la modificación de la tensión superficial en el medio de exfoliación, factores ambos que tendrían gran relevancia como variables en la exfoliación y dañarían la reproducibilidad de los ensayos.

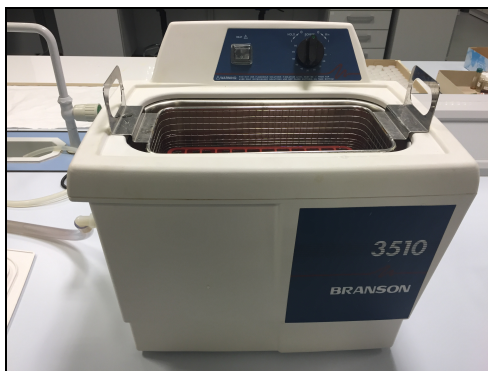


Fig. 3.4- Baño de Ultrasonidos Branson 3510E-MH utilizado para la exfoliación por ultrasonidos de baja potencia.

En cada ensayo se utilizan 16 tubos plásticos con 1 g de grafito y 10 ml de blanco, que se colocan en una gradilla de plástico dentro del baño. La sonicación se realiza de forma continua, y se retira un par de tubos en cada uno de los tiempos de muestreo: 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 y 14 horas. Las muestras se centrifugan a 1500 r.p.m. durante 30 minutos para eliminar los aglomerados más grandes y el grafito no exfoliado, y el 80% del sobrenadante se pipetea y conserva para la determinación posterior de la concentración y calidad del FLG producido.

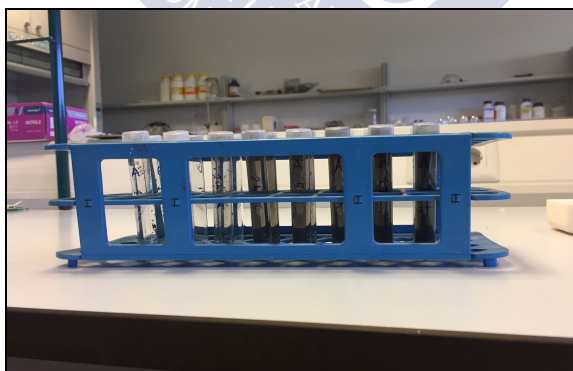


Fig. 3.5- Montaje de tubos de plástico empleado para la exfoliación por ultrasonidos de baja potencia, con las muestras ya sometidas a sus correspondientes tiempos de exfoliación. Puede comprobarse como las suspensiones presentan color más oscuro cuanto más tiempo hayan estado expuestas a los ultrasonidos del baño (de izquierda a derecha en orden creciente en la imagen).

3.1.1.2.2- Sonda de ultrasonidos de alta potencia

La aplicación de ultrasonidos de alta potencia para la exfoliación de grafito se lleva a cabo en este trabajo con la introducción de una sonda, punta o “dedo” de ultrasonidos de un equipo de sonicación de sobremesa directamente en un recipiente que contiene a la mezcla grafito-medio acuoso. Estos equipos y esta configuración permiten aprovechar de manera más directa la energía acústica, puesto que la transmisión desde el generador de ultrasonidos es directa hasta la sonda, donde se produce la oscilación de la punta con la amplitud deseada, de tal manera que la energía se aplica directamente y de forma más eficiente en el medio de exfoliación, y la cavitación en él se ve favorecida. El equipo dispone de un selector de porcentaje de amplitud del movimiento de la punta, especificándose en las características el valor máximo para cada sonda intercambiable. La amplitud y la intensidad de sonicación están directamente relacionadas, de tal manera que a mayor amplitud, mayor será la intensidad aplicada al medio. Sin embargo, la potencia efectiva transmitida al medio, como se ha indicado, depende de más variables, como la viscosidad del medio, la temperatura en el mismo o el volumen a sonicar. Es por esto que se debe emplear el método calorimétrico para, una vez fijadas las condiciones de los ensayos, conocer de forma más precisa la energía transmitida al medio en el que se realiza la exfoliación de grafito.

La aplicación de ultrasonidos de alta intensidad con sonda conlleva un aumento muy importante de la temperatura debida a los fenómenos locales de cavitación. Es por esto que el recipiente en el que se realiza la exfoliación se introduce en un baño con flujo de agua fría, a fin de evitar que las variaciones de temperatura influyan en la reproducibilidad de los resultados, y que se pueda modificar la composición del medio por evaporación de etanol, lo que modificaría la tensión superficial del mismo. Para evitar todavía más este último efecto, se cierra la boca del recipiente con parafilm contra la parte superior de la sonda, procurando que la abertura de la punta sea lo menor posible. Además, el equipo permite la operación en modo pulsación, en la que se alterna la aplicación de ultrasonidos con

períodos de descanso, pudiendo seleccionarse el porcentaje de tiempo durante el que actúan los ultrasonidos, para evitar que la aplicación continua de los mismos favorezca los aumentos de temperatura en el medio.

El equipo empleado en esta tesis es un sonicador de sonda Ikasonic U-200-S Control equipado con una punta de ultrasonidos de 7 mm de diámetro, con una intensidad máxima de 300 W/cm^2 a 24 kHz. El equipo y la sonda de ultrasonidos se muestran en la Fig. 3.6.

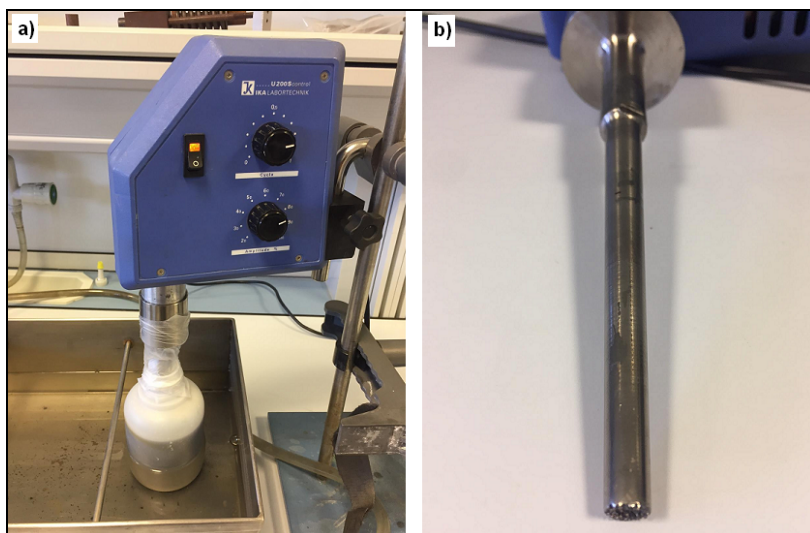


Fig. 3.6- a) Equipo de ultrasonidos con sonda Ikasonic durante el desarrollo de un ensayo de exfoliación, y b) detalle de la punta de ultrasonidos de 7 mm.

En cada ensayo, se toman 40 g de grafito y se mezclan con 400 ml de blanco. Este volumen se toma considerando que el máximo aconsejado por el fabricante para un funcionamiento y una consecución adecuada de cavitación y movimiento en el medio para la punta de 7 mm empleada es de 500 ml. La mezcla se realiza en un bote de plástico que se introduce en un baño con flujo de agua fría. Se selecciona una amplitud del 90% para los ultrasonidos y una pulsación del 90%, lo que significa que los ultrasonidos actúan durante el 90% del tiempo que el equipo está en funcionamiento. Esto debe tenerse en

cuenta a la hora de calcular la potencia total transmitida al medio de exfoliación, pero no se modifican los tiempos de ensayo para considerar únicamente el tiempo total de actuación de los ultrasonidos, puesto que se entiende que la pulsación es un método habitual de trabajo con sondas de ultrasonidos, y el tiempo de parada de los ultrasonidos tiene también un efecto en el proceso. De esta manera, se toman muestras de 10 ml tras 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 y 14 horas de aplicación de ultrasonidos. Las muestras se centrifugan a 1500 r.p.m. durante 30 minutos para eliminar los aglomerados más grandes y el grafito no exfoliado, y el 80% del sobrenadante se pipetea y conserva para la determinación posterior de la concentración y calidad del FLG producido.

Atendiendo a las dimensiones de la punta de ultrasonidos utilizada y a que se emplea un 90% de la intensidad máxima del equipo, se tiene una aplicación teórica de aproximadamente 104 W al medio de exfoliación. Este valor es similar al valor teórico referido por el baño de ultrasonidos (100 W), pero la comparación de los valores dados por la aplicación del método calorimétrico para cada proceso de exfoliación, que se recogen en el Capítulo de resultados y discusión de esta memoria, indica que la sonda de ultrasonidos transmite al medio de exfoliación una potencia real un 243% superior a la del baño de ultrasonidos.

3.1.1.3- Exfoliación por cizallamiento: Ultradispersión

En el año 2014, el grupo de Coleman fue el primero en estudiar la exfoliación directa de grafito en fase líquida mediante la acción de fuerzas de cizallamiento [33]. Desde entonces, este proceso ha despertado gran interés debido a la relativa facilidad de aplicación, la ausencia de condiciones extremas en el proceso y el gran potencial de escalado para la obtención de cantidades industriales de nanoplaquetas de grafeno. La relativa sencillez de este método de exfoliación se recoge en el hecho de que el grupo de Coleman fue capaz incluso de obtener FLG de buena calidad con el empleo de una batidora doméstica. El fundamento de este tipo de exfoliación de grafito pasa por el aprovechamiento de fuerzas centrífugas generadas por la rotación a alta velocidad de un agitador (rotor) para vencer las fuerzas

de Van der Waals que mantienen unidas a las capas de grafeno en el grafito. La presencia de algún medio estabilizante, en el caso de este trabajo el medio acuoso con tensión superficial ajustada y con cantidades adecuadas de surfactante, es necesaria para la estabilización de las nanoplaquetas de grafeno que se van separando del grafito y así evitar que se reagreguen.

Los pasos generales del proceso de exfoliación por cizallamiento se presentan en la Fig. 3.7. En primer lugar, la alta velocidad de giro del rotor dentro de la combinación rotor-stator provoca un efecto de succión, llevando el medio líquido y las partículas sólidas en él contenidas, en este caso particular grafito, desde el fondo del recipiente hacia la zona de exfoliación, en la cabeza del equipo donde se encuentra la combinación rotor-stator.

Una vez en la cabeza, las fuerzas centrífugas generadas por la rotación llevan el material hacia la periferia de la misma, produciéndose la exfoliación del material sólido, que se ve favorecida por la presencia de las paredes y las aberturas de salida del stator. En ellas se genera una intensa fuerza hidráulica de cizallamiento al forzarse el paso de los materiales, a alta velocidad, a través de las aberturas del stator y hacia el recipiente contenedor del medio de exfoliación.

La salida radial de líquido y material exfoliado y la entrada por succión de nuevo grafito y medio acuoso a la cabeza de equipo de exfoliación generan una circulación en el recipiente contenedor que favorece el movimiento del medio y maximiza el paso de todo el material a exfoliar por la combinación rotor-stator, aumentando el rendimiento del proceso.

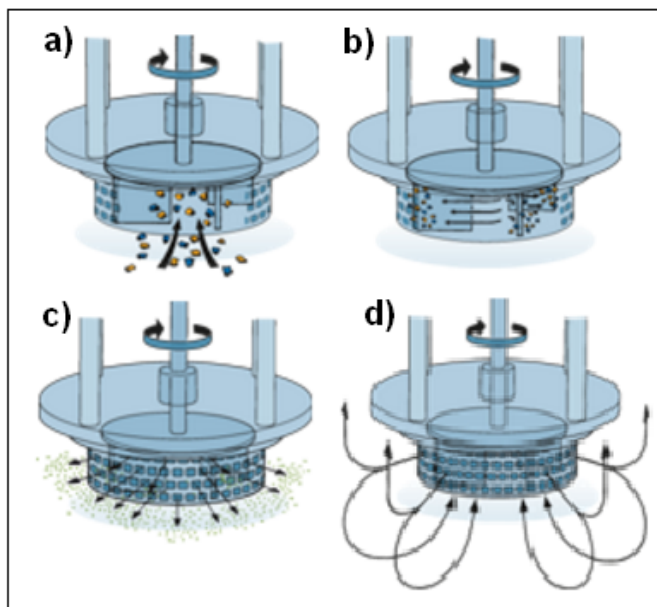


Fig. 3.7- Esquema del funcionamiento de un equipo de exfoliación por cizallamiento en medio líquido: a) succión del medio hacia la cabeza del equipo por la acción de la rotación a alta velocidad del rotor; b) actuación de las fuerzas centrífugas generadas por la rotación, llevando el material hacia la periferia de la cabeza, favoreciendo su exfoliación; c) expulsión del material por las aberturas del stator de la cabeza del equipo, con generación de altas fuerzas de cizallamiento que contribuyen a la exfoliación del material; y d) generación de un flujo en el medio que maximiza el proceso de exfoliación y provoca que todo el material pase por la cabeza del equipo.

Un modelo simple para la explicación de la exfoliación por cizallamiento de grafito en fase líquida fue propuesto por Chen y colaboradores [137] y posteriormente ampliado por el grupo de Coleman. Para aplicar el modelo, se consideran dos plaquetas cuadradas de dimensiones $L \times L$, que se encuentran débilmente unidas y agrupadas inicialmente una encima de la otra, en un medio líquido con flujo en el que existe una velocidad de cizalla superior a cero. La diferencia de velocidad entre la parte superior y la inferior de las plaquetas resultará en un esfuerzo cortante, σ . Este esfuerzo es el que puede llegar a provocar la exfoliación por cizallamiento.

El esfuerzo inducido puede relacionarse con la fuerza inducida en el medio, F , según: $F = \sigma L^2$. Para fluidos Newtonianos, el esfuerzo

aplicado se relaciona con la tasa o velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) según la ley de Newton: $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, por lo que se tiene que: $F = \eta \dot{\gamma} L^2$, que puede expresarse como:

$$\dot{\gamma} = \frac{F}{\eta L^2} \quad [\text{Eq. 3.4}]$$

Para evaluar la fuerza aplicada, debe considerarse la implicación energética del proceso de deslaminación. Inicialmente, las plaquetas están apiladas una encima de la otra, como se muestra en la Fig. 3.8-a). La fuerza inducirá un deslizamiento relativo de las plaquetas, como se puede observar en la Fig. 3.8-b), con una distancia de superposición de x , hasta que finalmente la exfoliación sea completa (Fig. 3.8-c)). La situación puede analizarse considerando las energías interfaciales, que en el sistema serán de tres tipos: Líquido-Líquido (LL), Líquido-Plaqueta (LP) y Plaqueta-Plaqueta (PP).

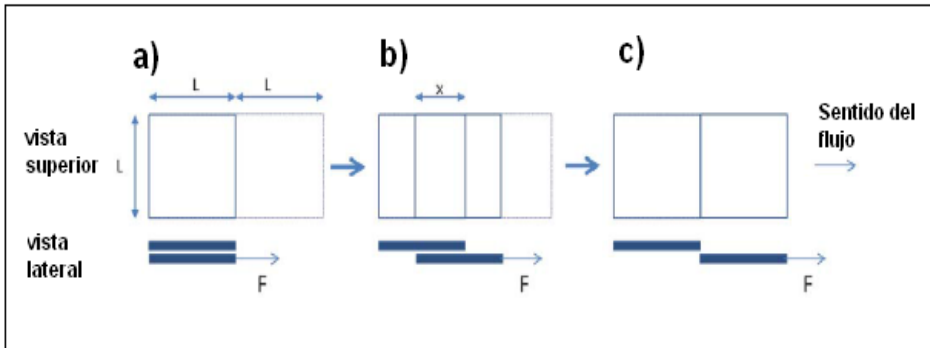


Fig. 3.8- Esquema del proceso de exfoliación por cizallamiento: a) situación inicial, con las nanoplacas apiladas; b) desarrollo del proceso, con el desplazamiento de una nanoplaca sobre otra por acción de la fuerza generada por el esfuerzo cortante; c) final del proceso, con la separación total de las nanoplacas en el seno del medio de exfoliación. (Adaptada de [33], con permiso de Springer Nature, licencia n° 4257000078457).

De este modo, en la situación inicial (Fig. 3.8-a)), existirán interacciones PP y PL en las intercaras de la zona considerada ($2L \times L$). Además, deben considerarse las interacciones LL en el plano de la intercara plaqueta-plaqueta en la región hacia la que la plaqueta exfoliada se irá moviendo. En estas circunstancias, la energía total en la posición inicial (Fig. 3.8-a)) será:

$$E_a) = -L^2 [E_{LL} + E_{PP} + 2E_{LP}] \quad [\text{Eq. 3.5}]$$

Donde: E_{LL} , E_{PL} y E_{PP} son las energías de unión interfacial relativas a las intercaras líquido-líquido, plaqueta-líquido y plaqueta-plaqueta, respectivamente. El signo negativo indica que estas energías de interacción son negativas, al representar estados de unión.

De forma similar, en la situación descrita por la Fig. 3.8-b), la energía será:

$$E_b) = -L[xE_{LL} + 2(2L-x)E_{LP} + xE_{PP}] \quad [\text{Eq. 3.6}]$$

Y finalmente, tras la separación de las nanoplaquetas (Fig. 3.8-c)), la energía será:

$$E_c) = -L[4LE_{LP}] \quad [\text{Eq. 3.7}]$$

De las ecuaciones Eq. 3.7 y Eq. 3.5 se puede estimar el cambio de energía en el proceso de exfoliación (ΔE) como:

$$\Delta E = E_c) - E_a) = -L^2 [2E_{LP} - E_{LL} - E_{PP}] \quad [\text{Eq. 3.8}]$$

En este sistema, si se considera que las interacciones tipo London (dispersivas) son dominantes, puede aplicarse la aproximación de la media geométrica [138] por la cual: $E_{LP} = (E_{LL}E_{PP})^{1/2}$, de tal manera que se tiene que:

$$\Delta E = L^2 \left[\sqrt{E_{LL}} - \sqrt{E_{PP}} \right]^2 \quad [\text{Eq. 3.9}]$$

En este caso, el uso de la aproximación de la media geométrica significa que el cambio de energía siempre es positivo en el proceso, es decir, que se necesita suministrar energía para que ocurra la exfoliación.

Otro resultado importante de este desarrollo es la posibilidad de estimar la fuerza mínima a aplicar para que tenga lugar la exfoliación:

$$F_{\min} = -\frac{dE_b(x)}{dt} \Rightarrow F_{\min} = L[E_{LL} - 2E_{LP} + E_{PP}] \quad [\text{Eq. 3.10}]$$

Y, usando la aproximación de la media geométrica mencionada anteriormente:

$$F_{\min} = L \left[\sqrt{E_{LL}} - \sqrt{E_{PP}} \right]^2 \quad [\text{Eq. 3.11}]$$

La ecuación anterior permite obtener la expresión para la tasa de cizalla mínima para la exfoliación de nanoplaquetas de tamaño lateral L :

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\left[\sqrt{E_{PP}} - \sqrt{E_{LL}} \right]^2}{\eta L} \quad [\text{Eq. 3.12}]$$

En el sistema tratado, para la exfoliación de grafito para obtener nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso, los valores de E_{PP} y E_{LL} vienen a ser las energías superficiales del grafeno y del medio líquido, respectivamente ($E_{S,G}$ y $E_{S,L}$). De este modo, la Eq. 3.12 puede reescribirse como:

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{[\sqrt{E_{S,G}} - \sqrt{E_{S,L}}]^2}{\eta L} \quad [\text{Eq. 3.13}]$$

Donde: La tensión superficial del líquido, Γ , está relacionada con su energía superficial mediante: $\Gamma = E_{LL} - TS_{LL}$, con T la temperatura y S_{LL} la entropía de la superficie del líquido.

Un resultado importante para este modelo es que no se requiere, como inicialmente podría pensarse, el desarrollo de turbulencias localizadas de alta energía disipativas en el equipo de exfoliación para producir la exfoliación. Si se considera el número de Reynolds en el sistema: $Re = ND^2 \rho / \eta$, donde N y D son la velocidad de giro y el diámetro del rotor, y ρ y η son la densidad y viscosidad del medio, respectivamente, la turbulencia en el sistema estará totalmente desarrollada si $Re > 10^4$ [139]. Sin embargo, el grupo de Coleman demostró que se puede conseguir una exfoliación eficiente de grafito por cizalla con valores de Re que claramente indican flujo laminar en el sistema, siempre y cuando el valor de la tasa de cizalla sea superior a 10^4 s^{-1} ($\dot{\gamma}_{\min} > 10^4$). Por lo tanto, al considerar el sistema empleado en este trabajo, se seleccionarán los parámetros que permitan alcanzar una velocidad de cizalla superior a la mínima, sin considerar directamente el valor del módulo de Reynolds.

Para el cálculo de la energía transmitida al medio de exfoliación en la zona de la combinación rotor-stator del equipo, se puede aplicar la Eq. 3.14:

$$E = Pt = N_p \rho N^3 D^5 t \quad [\text{Eq. 3.14}]$$

Donde: N y D son la velocidad de giro y el diámetro del rotor, t es el tiempo de mezcla, ρ es la densidad del medio y N_p es un parámetro para el equipo que puede tomarse como $N_p = 2$ ([139]).

El equipo empleado durante la realización de este trabajo es un IKA Ultra-Turrax T-50, con un diámetro de rotor de 40 mm y un espaciado entre rotor y stator (ΔR) de 0,5 mm. Como la aplicación de la ultradispersión en el medio acuoso con surfactante lleva asociada la producción de espuma, y tratando de minimizarla, se seleccionó una velocidad de rotación relativamente baja de 2500 r.p.m.. Con estas condiciones, la velocidad de cizalla puede calcularse según:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi ND}{\Delta R} \quad [\text{Eq. 3.15}]$$

La aplicación de la Eq. 3.15 arroja una velocidad de cizalla $\dot{\gamma} = 10471,98 \text{ s}^{-1}$, que es superior a la mínima tasa de cizalla de 10^4 s^{-1} , y por lo tanto se considera adecuada para la exfoliación de grafito asistida por surfactante en medio acuoso. El montaje para la exfoliación de grafito por cizallamiento y el detalle del brazo de ultradispersión y la cabeza de la combinación rotor-stator pueden verse en la Fig. 3.9.

En cada ensayo, se toman 80 g de grafito y se mezclan con 800 ml de medio acuoso, en un vaso de precipitados de plástico de 2 l. El volumen en exceso del vaso es necesario para contener a la espuma formada en el proceso. El vaso de precipitados se introduce en un baño con flujo de agua fría para evitar el calentamiento del medio durante el desarrollo del ensayo. Se aplica la ultradispersión con las condiciones indicadas anteriormente y se toman muestras a 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 y 14 horas. Se deja que la espuma se deshaga dejando las muestras en reposo en el baño de refrigeración durante la noche, y posteriormente se centrifugan, a 1500 r.p.m durante 30 minutos, para eliminar los aglomerados más grandes y el grafito no exfoliado, y el 80% del sobrenadante se pipetea y conserva para la determinación posterior de la concentración y calidad del FLG producido.

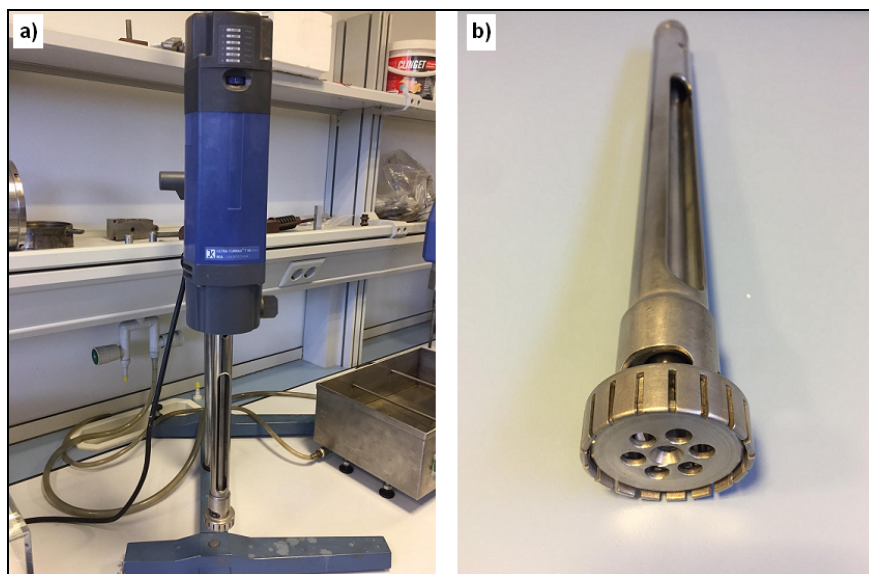


Fig. 3.9- a) Equipo de ultradispersión y baño de refrigeración para la exfoliación de grafito en fase acuosa por cizallamiento, y b) detalle del brazo del equipo de ultradispersión, con la cabeza rotor-stator.

3.1.1.4- Molienda por atrición

La molienda por atrición, también conocida como molienda por bolas agitadas, nació en el año 1928, y continuó evolucionando hasta posicionarse como uno de los métodos de molienda y dispersión más eficientes en la actualidad [140]. El funcionamiento de un molino de atrición es relativamente simple y eficaz. Básicamente, el sistema consiste en un tanque estacionario, dentro del cual se introducen elementos de molienda (generalmente bolas) y un eje agitador equipado con algún elemento para optimizar la dispersión y el mezclado (normalmente discos o brazos), conectado a un motor, como se puede ver en el esquema de la Fig. 3.10.

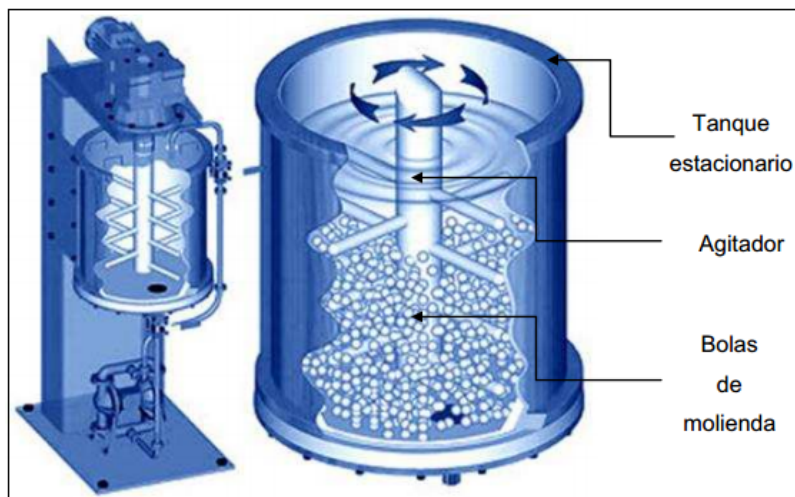


Fig. 3.10- Esquema básico de un molino de atrición. (Reproducida con permiso de MIKRON Group).

El principal rasgo diferenciador del molino de atrición frente al molino de bolas u otros métodos de molienda es que la entrada de energía en el sistema es usada directamente para la agitación del medio y por lo tanto de los elementos de molienda, y no es empleada para mover, girando o vibrando, un recipiente grande y pesado como ocurre en otros molinos.

El material a ser tratado se introduce en el interior del tanque junto con el medio de molienda, considerando una relación medio de molienda/material adecuada. Un valor demasiado bajo puede limitar el desarrollo del proceso de molienda y dispersión, mientras que un valor muy alto de la relación puede provocar una molienda excesiva o poco efectiva, además de conllevar un mayor gasto energético para la agitación del medio. El sistema de agitación es el encargado de generar un movimiento aleatorio de las bolas y el material a tratar, lo que hace que se ejerzan sobre el material fuerzas de impacto y especialmente de cizalla, que sirven, según el ajuste dado a los parámetros del proceso, para su molienda, dispersión y, en el caso del grafito, su exfoliación, puesto que la energía puesta en juego es suficiente para la separación de las nanoplaquetas de grafeno,

venciendo las fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas en la estructura del grafito.

El eje central rotatorio o eje agitador debe estar equipado con varios brazos horizontales, con discos o con algún mecanismo que ejerza la suficiente acción de agitado como para forzar a las bolas a chocar entre sí y de forma aleatoria a través de todo el volumen del tanque. El objetivo es causar un movimiento irregular en el seno del medio, en lugar de un movimiento agrupado como el que ocurre en otros tipos de molino (Fig. 3.11). De esta forma, se maximiza el número de impactos entre las bolas y el material, y se aumenta la acción de cizalla ejercida por las bolas.

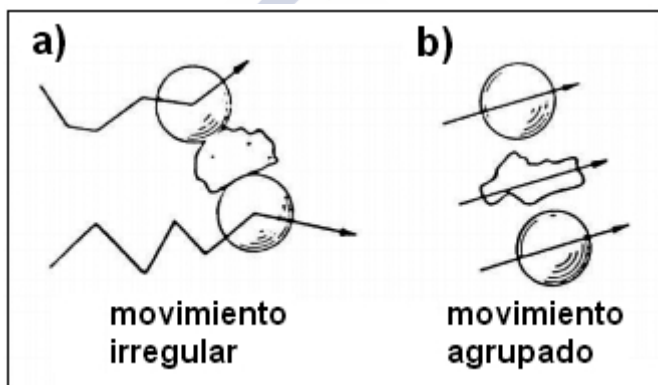


Fig. 3.11- a) Movimiento irregular causado por el sistema de agitación en un molino de atrición, y b) movimiento agrupado resultante de la acción de agitación en otros tipos de molinos de bolas. (Adaptada con permiso de Union Process Inc.).

El movimiento irregular es causado por la combinación de tres factores durante el movimiento de los brazos o discos agitadores acoplados al eje rotatorio (Fig. 3.12):

- 1: Impacto del brazo o disco sobre las bolas, que a su vez impactan con las partículas y con otras bolas.
- 2: Fuerzas rotacionales generadas en las bolas por el paso del brazo o disco.
- 3: Fuerzas de arrastre generadas tras el paso del brazo o disco, haciendo que las partículas y bolas ocupen el espacio dejado por el elemento agitador.

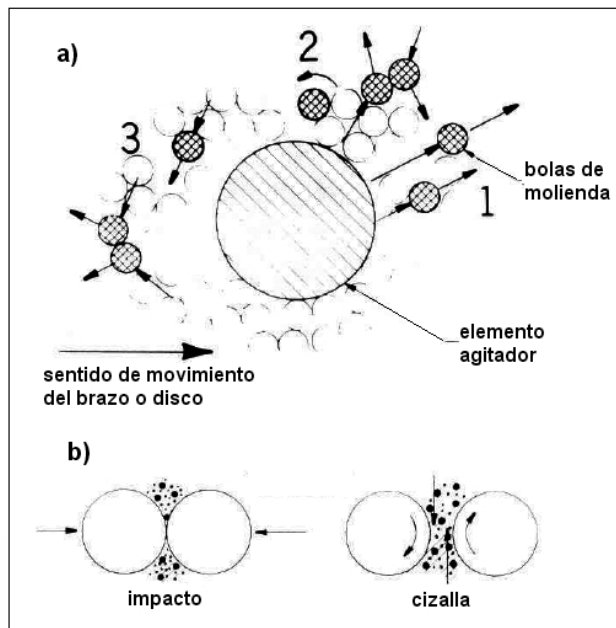


Fig. 3.12- a) Factores que originan el movimiento irregular en el medio de un molino de atrición: (1) Impacto sobre las bolas y su transmisión a otras bolas y partículas; (2) Rotación causada en las bolas por el paso del brazo o disco y los choques en el medio; (3) Arrastre de las bolas tras el paso del brazo o disco y b) Acción combinada de molienda en las partículas del medio de un molino de rotación por impacto y cizalla. (Adaptada con permiso de Union Process Inc.).

Los molinos de atrición pueden clasificarse en función de alguno de los siguientes parámetros:

- **Velocidad de funcionamiento:** En función de la velocidad de rotación del eje, se tiene molinos de baja velocidad o de alta velocidad. Los primeros operan con velocidades de entre 60 y 350 r.p.m., utilizando bolas de atrición de entre 3 y 10 mm de diámetro. Los molinos de alta velocidad presentan velocidades de giro de entre 400 y más de 2000 r.p.m., empleando bolas de entre 0,5 y 3 mm de diámetro.
- **Régimen de funcionamiento:** En función de este parámetro se distinguen los molinos de atrición en discontinuo (tipo

batch) y los molinos en continuo. También se pueden emplear recirculaciones y sistemas de molienda en serie.

- Medio de funcionamiento: Según se disponga de un medio líquido en el que realizar la molienda, o si esta se realiza en ausencia de líquido, se tendrán molinos que operan con molienda en húmedo o con molienda en seco, respectivamente.
- Escala: Según la aplicación y tamaño del molino de atrición se tienen molinos de laboratorio y molinos de escala industrial. Los primeros operan con motores que generalmente presentan menos de 1 CV de potencia, con volúmenes de trabajo por debajo de 1 litro. Para aplicaciones industriales y grandes producciones se diseñan específicamente molinos de atrición de alta capacidad y potencia.

Durante la operación de un molino de atrición, si bien se busca con el diseño del equipo que las condiciones en el medio sean lo más homogéneas posibles, pueden distinguirse dentro del tanque tres zonas principales en lo que respecta a la actividad y la efectividad de la molienda, relacionada con el perfil de velocidad del medio en el interior del tanque (Fig. 3.13):

- Zona de difusión limitada: es la región en la que la actividad de molienda es más reducida puesto que se tienen bajas velocidades de circulación. Esta zona se genera puesto que siempre existe algún espacio entre la pared del tanque y los elementos agitadores.
- Zonas de impacto, mezclado y cizalla: es la zona dentro del tanque en que la actividad de molienda es máxima. En la región de impacto y mezclado se tiene un contacto directo entre sistemas de agitación, material a tratar y bolas de molienda. Por su parte, y como fruto de lo sucedido en la zona de impacto y mezclado, la cizalla se maximiza, para un sistema de coordenadas cilíndricas en el tanque, entre los planos $r-\theta$ y los planos $z-\theta$, bajo la acción del eje agitador en una región próxima al mismo.

- **Zona muerta:** Se trata de la zona dentro del tanque en la que se acumula el material molido y que presenta una circulación prácticamente nula. Por razones obvias, siempre se trata de minimizar el efecto de zona muerta en un molino de atrición, lo que se consigue generalmente empleando tanques que presenten radios de curvatura en el fondo en vez de paredes con ángulos rectos.

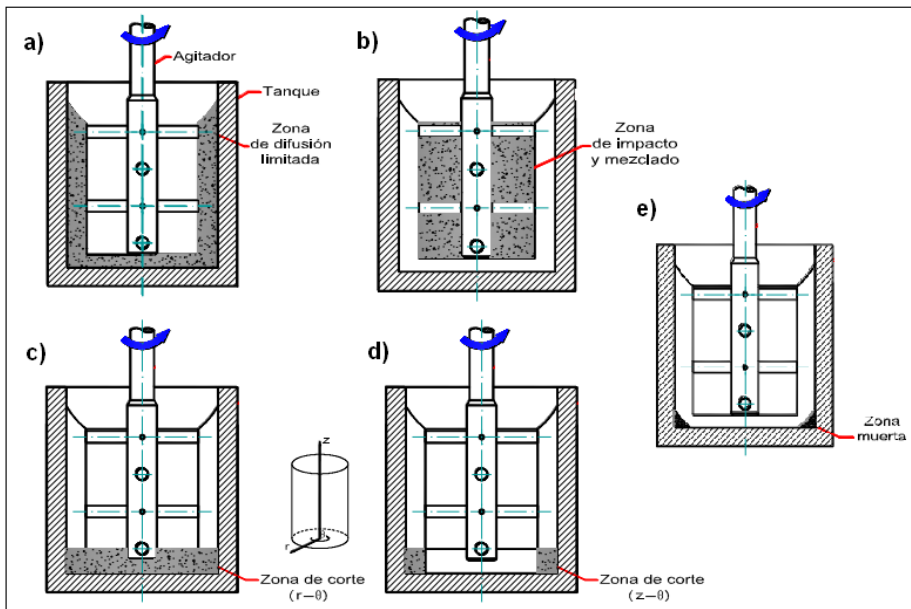


Fig. 3.13- Zonas en el interior de un molino de atrición en función del nivel de molienda alcanzado: a) Zona de difusión limitada; b) Zona de impacto y mezclado; c) y d) Zonas de cizalla o corte, en los planos $r-\theta$ y $z-\theta$, respectivamente; y e) Zona muerta. (Adaptada de [141], con permiso de Springer Nature, licencia n° 4257010245781).

Para la determinación de la potencia efectiva de molienda en un sistema de atrición, se han desarrollado numerosos modelos, tanto teóricos como empíricos, que recogen algunos de los principales parámetros que los distintos autores consideraron fundamentales a la hora de establecer la energía puesta en juego en el medio de molienda. En este sentido, Jenczewski, en 1972, propuso un modelo derivado de primeros principios teniendo en cuenta la viscosidad del medio de

molienda, la velocidad de giro del eje y los diámetros del tanque y el rotor, además de la altura del tanque [142]. La expresión que recoge la potencia en este caso es:

$$P = \frac{4\pi\mu\omega^2 K^2 R_a^2 L}{1 - K^2} \quad [\text{Eq. 3.16}]$$

Donde: μ es la viscosidad del medio, ω es la velocidad de rotación del eje, K es el ratio entre los radios del tanque y el rotor, R_a es el radio del rotor, y L es la altura del tanque.

Por su parte, Herbst y Sepulveda, en 1978, propusieron un modelo que consideraba como parámetros el volumen del tanque, la velocidad de giro del eje y el diámetro y densidad de las bolas de molienda [143]. La ecuación que relaciona todos los factores en este modelo es:

$$P = 2,55 \cdot 10^{-5} V^{1,7} N^{1,37} d_b^{0,48} \rho_b^{1,09} \quad [\text{Eq. 3.17}]$$

Donde: V es el volumen del tanque, N es la velocidad de giro del eje del agitador, y d_b y ρ_b son el diámetro y la densidad de las bolas de molienda.

Gao, en 1996, introdujo como factor a considerar, el hecho de la presencia de un dispersante en el medio de molienda, como es el caso en este trabajo. Según su modelo, la potencia puede calcularse conociendo la velocidad de giro del agitador, las densidades del medio y de las bolas de molienda y la concentración de dispersante [144], según:

$$P = 10^{-9,29} N^{1,43} \rho_m^{2,90} \rho_b^{0,18} C_d^{-0,096} \quad [\text{Eq. 3.18}]$$

Donde: N es la velocidad de giro del eje agitador, ρ_m y ρ_b son las densidades del medio y de las bolas de molienda y C_d es la concentración de dispersante.

Como en el equipo utilizado en este trabajo se dispone de una lectura del valor de potencia aplicada al medio para una velocidad de giro del eje dada, se tomará ese valor a la hora de establecer la comparación con los demás métodos de exfoliación de grafito, si bien se realizará una comprobación de los valores predichos por los anteriores modelos para este caso particular.

El equipo empleado durante la realización de este trabajo es un molino de atrición Szegvari Attritor System 01-HDDM de Union Process. Se selecciona una velocidad de trabajo relativamente baja de 1100 r.p.m. para no provocar una fractura excesiva de las partículas de grafito, puesto que se busca su exfoliación y no su molienda íntima. Además, un valor moderado de velocidad de giro en el eje del rotor conlleva una menor formación de espuma en el medio. Se emplean bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro con una proporción 1:4 en peso sobre el grafito a tratar. El molino de atrición empleado, con su sistema particular de agitación por discos, así como las bolas de molienda empleadas, pueden observarse en la Fig 3. 14.

En cada ensayo, se toman 70 g de grafito y se mezclan con 700 mL de medio acuoso en el tanque del molino de atrición. Una vez montado el tanque en posición de trabajo, se añaden aproximadamente 280 g de bolas de atrición de ZrO_2 , y se arranca el molino, acelerándolo hasta llegar a la velocidad de 1100 r.p.m. El molino cuenta con una camisa de refrigeración por la que se hace circular agua fría para evitar el aumento de temperatura en el medio de molienda. En estas condiciones, se toman muestras a 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 y 14 horas. Se deja que la espuma formada se deshaga dejando las muestras en reposo en el tanque del molino durante la noche, y posteriormente se centrifugan, a 1500 r.p.m durante 30 minutos, para eliminar los aglomerados más grandes y el grafito no exfoliado, y el 80% del sobrenadante se pipetea y conserva para la determinación posterior de la concentración y calidad del FLG producido.

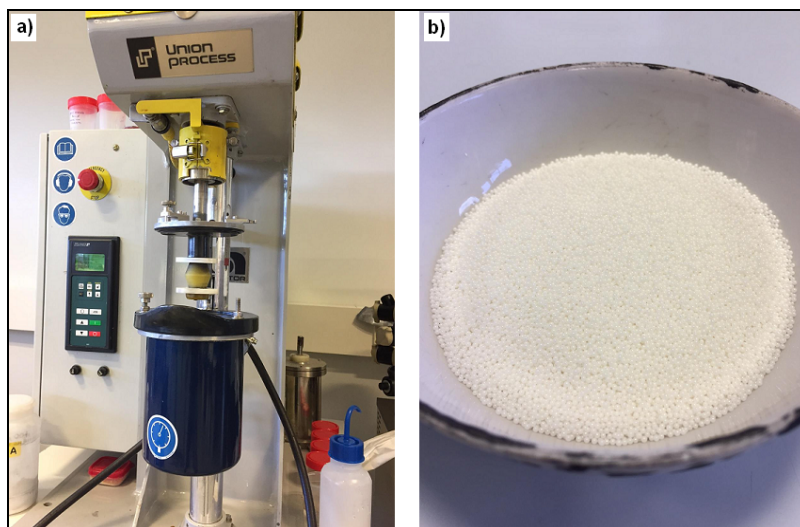


Fig. 3.14- a) Equipo de molienda por atrición empleado para la exfoliación de grafito en fase acuosa, en el que se puede apreciar el sistema de agitación con discos, y b) bolas de molienda de ZrO_2 de 1 mm de diámetro empleadas en el proceso.

3.1.2- CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES DE FLG

En esta Sección se recogen los métodos empleados, principalmente, para la caracterización de las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno obtenidas con cada uno de los distintos procesos de exfoliación de grafito en medio acuoso comparados en este trabajo. En cada caso, se utilizó termogravimetría y espectroscopía UV-Vis para determinar el coeficiente de absorción y la concentración de las suspensiones de FLG, lo que permite calcular también sus tasas de producción y la productividad de cada método por Watio aplicado, y se empleó espectroscopía Raman para determinar la calidad de las nanoplaquetas obtenidas con cada método de exfoliación, en lo que se refiere a número de monocapas por nanoplaqueta (grosor del FLG), tamaño medio lateral de las nanoplaquetas, y tipo de defectos presentes en la estructura de grafeno. La espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX) también se utilizó para comprobar el grado de exfoliación alcanzado en cada ensayo, y las técnicas de microscopía electrónica SEM y TEM

permitieron la obtención y análisis de imágenes de muestras de de FLG, pero como estos métodos son comunes a lo largo de todo el desarrollo de la tesis y también se emplean a la hora de caracterizar las materias primas empleadas y los composites fabricados, sus fundamentos y los equipos empleados se recogen en una Sección propia de métodos generales usados durante todo el trabajo.

3.1.2.1- Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía de luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis), cuyo rango de longitudes de onda se encuentra comprendido aproximadamente entre 200 y 1000 nm, es una técnica de caracterización que permite medir la atenuación de un haz de luz al pasar a través de una muestra o al ser reflejada en su superficie. La radiación absorbida por una molécula en esta región del espectro da lugar a transiciones electrónicas. Cuando varios átomos se combinan para formar una molécula, sus orbitales atómicos se hibridan dando lugar a orbitales moleculares (σ , π , n , σ^* y π^*) que pueden ser ocupados por electrones de diferentes niveles de energía [145]. De hecho, cuando una molécula absorbe energía, un electrón salta de un orbital molecular ocupado (nivel fundamental) a uno desocupado (nivel excitado) de mayor energía potencial. Los estados ocupados de menor energía se conocen como orbitales enlazantes (σ y π), con una energía ligeramente inferior a los pares de electrones desapareados (n), mientras que los de mayor energía se conocen como orbitales antienlazantes (σ^* y π^*). Las 4 transiciones electrónicas posibles se pueden apreciar en la Fig. 3.15. Mientras que las transiciones a), b) y c) de la citada Figura se producen a energías elevadas (como las de la luz UV), la transición d) requiere de menor energía por lo que la luz visible es suficiente para inducir dicha transición.

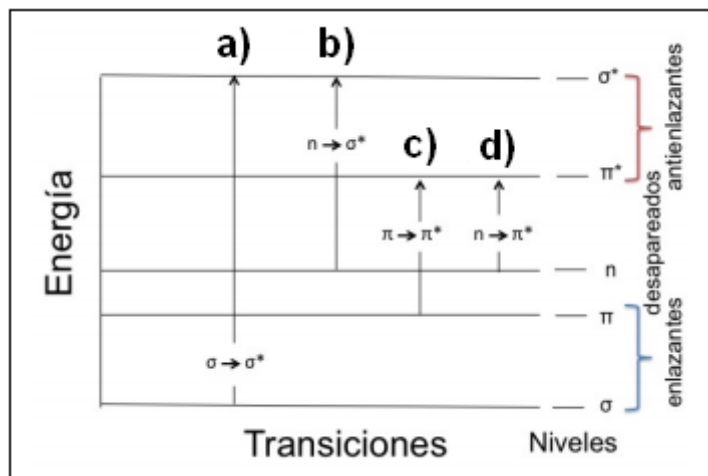


Fig. 3.15- Transiciones electrónicas en la espectroscopia UV-Vis.

Para cada estado electrónico, la molécula puede encontrarse en diferentes estados vibracionales y rotacionales próximos en energía. La energía asociada a las bandas de absorción UV-Vis de una molécula tiene por tanto tres componentes: uno de energía de excitación electrónica, otro de energía vibracional, y un tercero de excitaciones rotacionales. En muestras líquidas o en suspensión (como las tratadas en esta tesis en el caso de las suspensiones de FLG) se pierde la estructura fina asociada a vibraciones y rotaciones debido a la solvatación y a la interacción con moléculas vecinas, y se obtienen bandas anchas centradas en torno a la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica.

Mediante el empleo de un espectrómetro UV-Vis es posible registrar las longitudes de onda donde se produce la absorción, lo que permite determinar el entorno de coordinación de iones, identificar grupos funcionales de moléculas e incluso, aspecto de interés para este trabajo, cuantificar la concentración de determinadas especies, ya que existe una relación directa entre el número de moléculas presentes y la absorción.

La espectroscopía UV-Vis se emplea en esta tesis para la determinación de la concentración de las muestras de suspensiones de FLG producidas con los distintos métodos de exfoliación de grafito comparados. Esto es posible porque el grafeno es un sistema de configuración eminentemente aromática, y por lo tanto susceptible de ser detectado y cuantificado mediante espectroscopía UV-Vis. Para ello se aplica la ley de Lambert-Beer, que relaciona linealmente la absorbancia de una especie en una muestra con la concentración de la misma, según:

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

Donde: I_0 e I_1 son la intensidad de luz incidente en la muestra y la que la atraviesa, respectivamente, A es la absorbancia, C es la concentración, l es el camino óptico que tiene que atravesar la luz en la cubeta que contiene a la muestra y ε es el coeficiente de extinción o absorptividad molar.

El equipo empleado para las medidas de absorbancia es un espectrofotómetro Jasco V-530, de doble haz y lámparas de deuterio para el rango ultravioleta (190-350 nm) y halógena para el visible (330-1100 nm), con cubetas de cristal de cuarzo de 1 cm de camino óptico. El esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz puede verse en la Fig. 3.16. El equipo consta básicamente de una fuente de luz, que pasa por un monocromador y se dirige hacia las cubetas de la muestra y la referencia por un sistema de espejos. Tras atravesar las cubetas, la luz transmitida es recogida por un detector y la señal se procesa para entregar un valor de absorbancia.

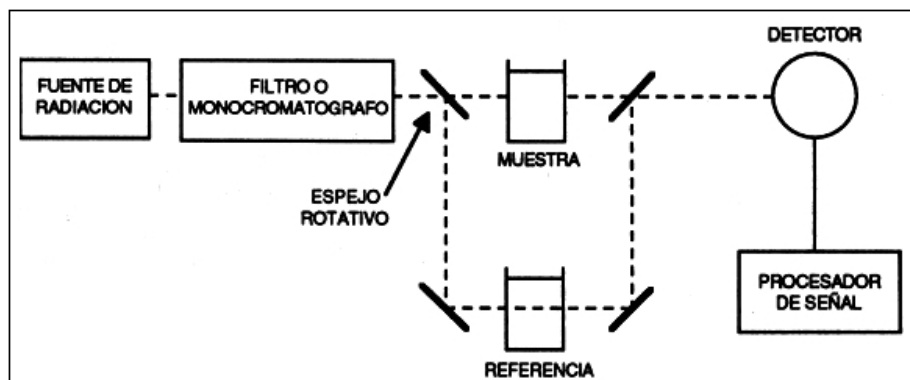


Fig. 3.16- Esquema de un espectrofotómetro de doble haz como el empleado en este trabajo.

En los casos de muestras bastante concentradas, se realizan diluciones para evitar saturar las medidas del espectrofotómetro. La elección de la longitud de onda a la que se llevan a cabo las mediciones requiere encontrar un compromiso entre un valor de absorbancia adecuado para el FLG, basado en su espectro de absorbancia UV-Vis, y evitar que en el valor de longitud de onda elegido se produzca absorción por parte del dodecilsulfato sódico presente en las suspensiones [65]. De este modo, se selecciona una longitud de onda de 660 nm, puesto que el SDS no presenta absorción en ese valor, y si bien no se trata del valor de longitud de onda para una absorbancia máxima del FLG, sí existe absorción y esta puede relacionarse, por lo tanto, con la concentración de nanoplaquetas de grafeno en el medio mediante la citada ley de Lambert-Beer.

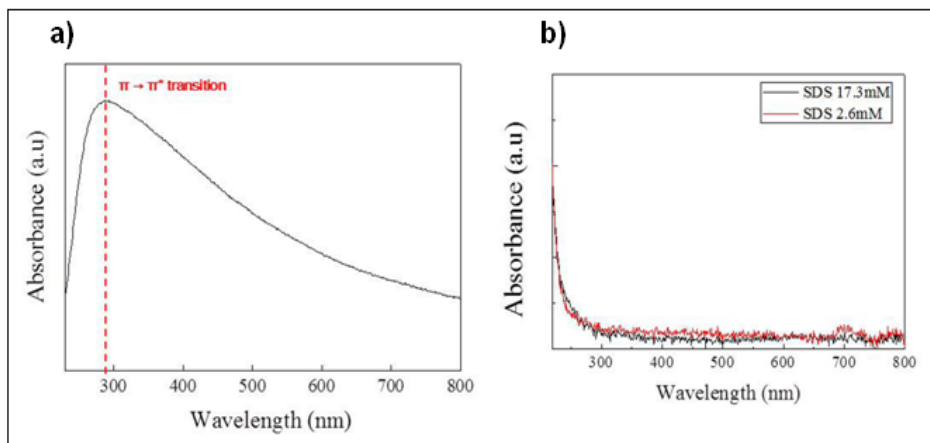


Fig. 3.17- a) Espectro de absorción en UV-Vis del FLG. El pico máximo de absorción se encuentra en torno a 300 nm de longitud de onda, asociado a las transiciones $\pi - \pi^*$ en los enlaces sp^2 C-C. Sin embargo, como puede apreciarse en b) el espectro de absorción UV-Vis del SDS presenta absorción en valores próximos al máximo para el FLG, pero esa absorción no existe para longitudes de onda superiores. Es por esto que se elige la longitud de onda de 660 nm para realizar las medidas de absorbancia en este trabajo. (Tomada de [65], con permiso de Elsevier, licencia n° 4257010688338).

3.1.2.2- Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona, en un ensayo de pocos segundos, información química y estructural de casi cualquier material o compuesto, permitiendo su identificación y caracterización. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en un examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña proporción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata, por lo tanto, de una técnica analítica que se lleva a cabo directamente sobre el material a analizar, sin necesitar éste de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva alteraciones del mismo, siendo por lo tanto una técnica no destructiva.

El fenómeno denominado efecto Raman fue descrito por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928. Sus estudios sobre este fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares [146] se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia dada sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar posteriormente la luz dispersada por dicha muestra. La gran mayoría de la luz dispersada presentará la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña mostrará un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se denomina dispersión Rayleigh, y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Por su parte, la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la configuración molecular del material, y se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias de la luz dispersada son por lo tanto las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman pueden compararse con variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. Así, a cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Esos valores de estados de energía y las posibles transiciones entre ellos se pueden apreciar en la Fig. 3.18.

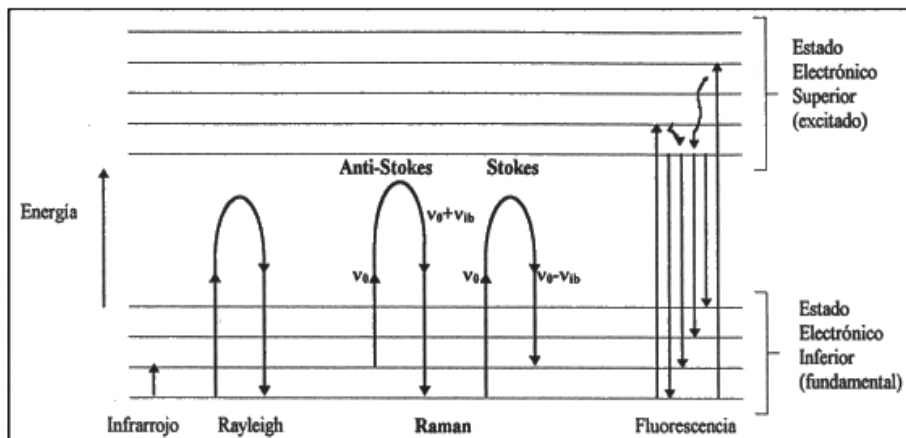


Fig. 3.18- Diagrama energético que recoge los distintos estados vibracionales y las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. (Tomada de [147], permitido por Universitat Politecnica de Catalunya).

Cuando los fotones de un haz de luz incidente, con una energía mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de una molécula, chocan con ella, la gran mayoría la atraviesan, pero una pequeña fracción (del orden de 1 de cada 10^{11} fotones incidentes) son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como un proceso en el que el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no estable, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía fundamentales emitiendo un fotón. La frecuencia a la cuál es liberado ese fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula, pudiendo distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón – molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se habla de un choque elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. La molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el incidente, produciéndose dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón – molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se

dice que el choque es inelástico, y existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón. En este caso particular pueden darse dos fenómenos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor que la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de saltar al estado de energía inestable no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente. En este caso se produce dispersión Raman Stokes.
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. Esto conlleva que la molécula, antes del choque, no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía, y después del choque pasa al fundamental. En este caso se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material poseerá, en función de su estructura poliatómica y de la naturaleza de sus enlaces químicos, un conjunto de valores de frecuencia de dispersión característicos, por lo que la diferencia de frecuencia entre la radiación incidente y la dispersada puede emplearse para analizar la composición y estructura de una muestra.

El espectro Raman recoge los fenómenos mencionados anteriormente representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. Este número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, expresado en cm^{-1} :

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{Eq. 3.20}]$$

Donde: ν es el número de onda normalizado, ν es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.

Si bien en un espectro Raman cualquiera se recogerán los tres tipos de dispersión descritos anteriormente, la representación habitual presenta solo la dispersión Raman Stokes de la muestra. Por una parte, la dispersión Rayleigh, como ya se ha indicado, no aporta información analítica útil sobre el material investigado, por lo que las bandas del espectro Raman correspondientes a esta dispersión se descartan. Por otro lado, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentran en su estado de menor energía a temperatura ambiente, y de esta forma la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes sea en torno a 100 veces superior a la de la Raman anti-Stokes, y por comodidad se trabaja generalmente midiendo únicamente el efecto Stokes, de tal manera que un espectro Raman común se presenta como el mostrado en la Fig. 3. 19b). Como el desplazamiento de las frecuencias Raman con respecto a la frecuencia incidente es independiente de esta última, en el eje de abscisas de un espectro Raman común se muestra la diferencia entre la frecuencia Raman y la de la fuente de luz incidente, normalizada respecto a la velocidad de la luz, denominada desplazamiento Raman (“Raman shift”).

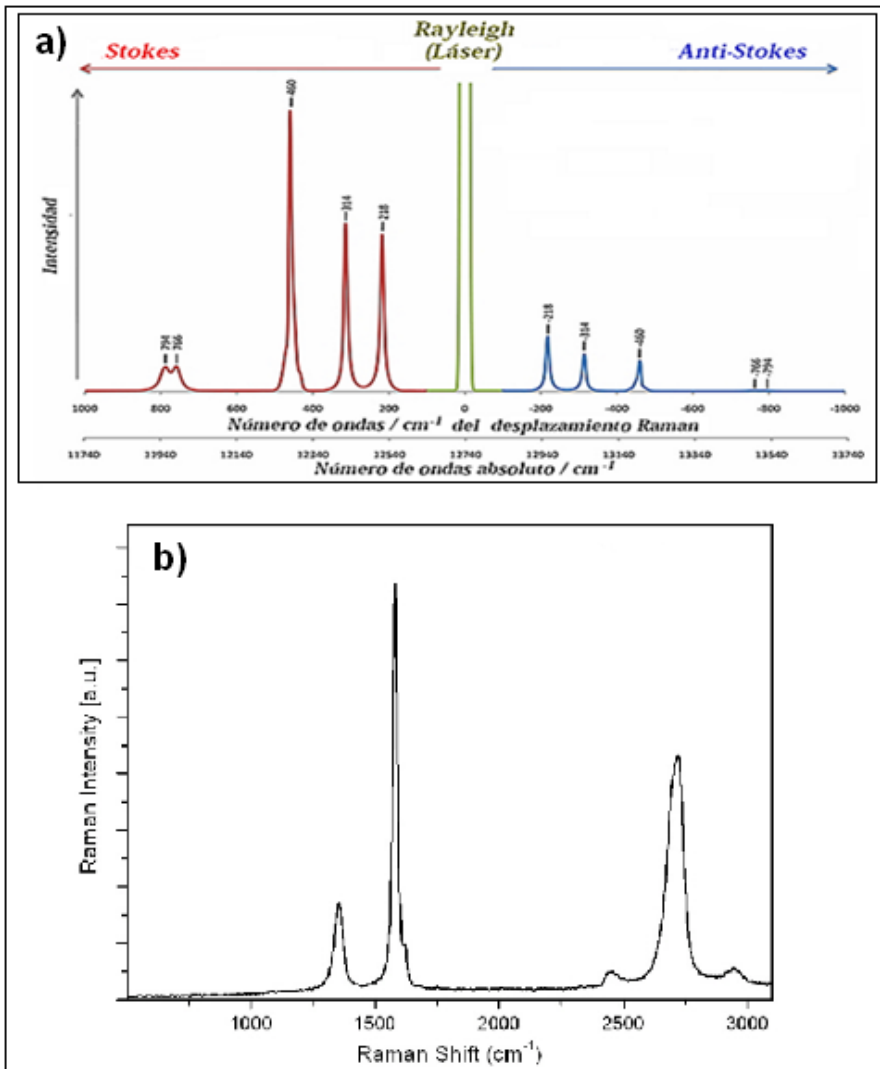


Fig. 3.19- a) Espectro Raman completo con las dispersiones Rayleigh y Raman Stokes y anti-Stokes y b) Espectro común Raman Stokes de FLG.

Un espectrómetro Raman está formado de manera genérica por cuatro componentes fundamentales, que se resaltan en el esquema de la Fig. 3.20, y que son:

- Fuente de luz: Como se debe emplear una fuente de excitación monocromática y de alta intensidad, se emplean

láseres, pues son fuentes de luz monocromática, coherente, colimada, con espectro estabilizado y posibilidad de control preciso de la potencia.

- Sistema óptico de colección de luz: Se requiere un sistema que focalice la luz sobre la muestra de manera adecuada, para lo que se puede emplear un microscopio óptico con diversas lentes y objetivos que iluminen partes muy concretas de la muestra (configuración micro-Raman), o emplear sistemas de lentes que focalicen sobre áreas más amplias (configuración macro-Raman).
- Sistema de dispersión: El sistema dispersivo consiste en una red de difracción que divide la luz en haces que se difractan en direcciones diferentes, para ser recogidos por el detector, en función del espaciado de la red y de la longitud de onda de la luz incidente. Además cuenta con filtros para eliminar parte de la radiación dispersada, como la que corresponde a la dispersión Rayleigh.
- Sistema de detección: Se emplean dispositivos capaces de recoger y transmitir la radiación difractada en el sistema dispersivo y proveniente de la muestra. El sistema más empleado es la cámara CCD de alta sensibilidad y bajo ruido.

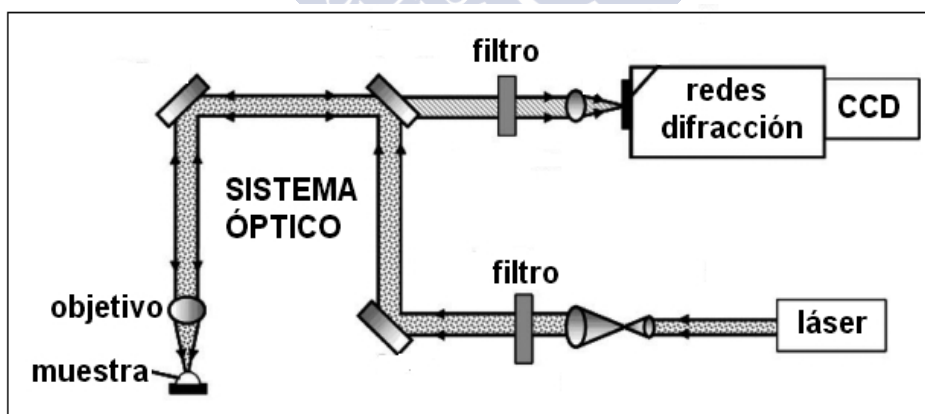


Fig. 3.20- Esquema de un espectrómetro Raman como el empleado en este trabajo. (Adaptada de [148], permitido por SPIE bajo licencia Creative Commons CC BY 3.0).

El equipo empleado en esta tesis es un espectrómetro confocal Renishaw InVia Reflex. Este dispositivo posee dos sistemas láser con control de potencia como fuentes de luz, un microscopio confocal Leica DM como sistema de colección, dos redes de difracción de alta resolución y una cámara CCD de alta sensibilidad y ultra-bajo ruido como sistema de detección. Además, presenta una plataforma motorizada que permite la realización de mappings.

Las medidas se realizaron en todas las muestras utilizando como fuente de luz un láser de iones de Ar de 514 nm de longitud de onda. Las muestras de FLG se depositaron gota a gota sobre papel de aluminio y se secaron a 80 °C. Para cada muestra, se tomaron y promediaron 10 espectros Raman. Cabe citar aquí que la espectroscopía Raman también fue empleada para detectar la presencia de FLG en los composites fabricados durante la realización de este trabajo, en cuyo caso el procedimiento de ensayo es similar al descrito, si bien las muestras son directamente fragmentos del material compuesto.

3.1.2.3- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TGA)

El análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide alguna propiedad de una muestra en función de la temperatura mientras se somete a un programa térmico controlado. En base a la propiedad medida o al programa de temperatura empleado, se tienen distintos métodos de análisis térmico.

Los efectos del calor sobre un material pueden ser múltiples y producir cambios en muchas de sus propiedades. Los cambios de energía en el sistema estudiado constituyen la base del análisis térmico diferencial, mientras que los cambios de masa son el fundamento de la termogravimetría [149].

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continuada, la masa de una muestra colocada en una atmósfera determinada, en función de la variación de temperatura programada. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de

descomposición térmica, y permite identificar procesos de ganancia o pérdida de masa en la muestra, debidos a diferentes sucesos físicos o químicos.

En el análisis térmico diferencial, por su parte, se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte (al menos en el rango térmico del ensayo) de referencia, mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. La representación obtenida de diferencia de temperatura de la muestra frente a la referencia y con respecto al tiempo o frente a la temperatura programada.

Para este trabajo, se emplea un equipo que permite integrar los dos análisis en cada ensayo realizado. El equipo utilizado es un STA-1640 de Polymer Laboratories. Está provisto de una balanza con dos crisoles de platino situada en el interior de un horno. En un platillo va colocada la muestra y en el otro el material de referencia, alúmina calcinada.

El termopar del que dispone el equipo registra las diferencias de temperatura entre la muestra y el material de referencia transformándolas en una señal eléctrica proporcional, y la balanza registra los cambios de masa. De este modo se obtienen dos curvas: una de ellas representa la variación de peso durante el tratamiento térmico, expresada en tanto por ciento del peso inicial, y la otra representa la energía liberada o absorbida durante las reacciones que tienen lugar. Las reacciones exotérmicas conllevarán picos positivos y las endotérmicas, picos negativos.

A lo largo de esta tesis, el análisis térmico diferencial y especialmente la termogravimetría se emplearon para la determinación de la fracción grafitica en muestras obtenidas del secado de suspensiones centrifugadas de FLG. Las muestras presentan una caída clara y súbita de peso en torno a 200 °C, debida a la descomposición del SDS. Una vez eliminado todo el surfactante, se puede determinar el porcentaje de masa de la muestra que correspondía a FLG y

comprobar, para ensayos realizados en aire, la temperatura a la que comienza la combustión de la muestra. Esta determinación es esencial para poder conocer los coeficientes de absorción relacionados con cada método de exfoliación aplicado, y poder así emplear posteriormente, y de manera sistemática, la espectroscopía UV-Vis para el cálculo de la concentración de las muestras de suspensiones de FLG.

Además, esta técnica se utiliza también para el cálculo del porcentaje de FLG contenido en muestras de polvo de los composites fabricados, tanto antes como después de aplicado el tratamiento térmico de sinterización, y por lo tanto permite conocer la pérdida de nanoplaquetas de grafeno producida durante la obtención de los materiales compuestos.

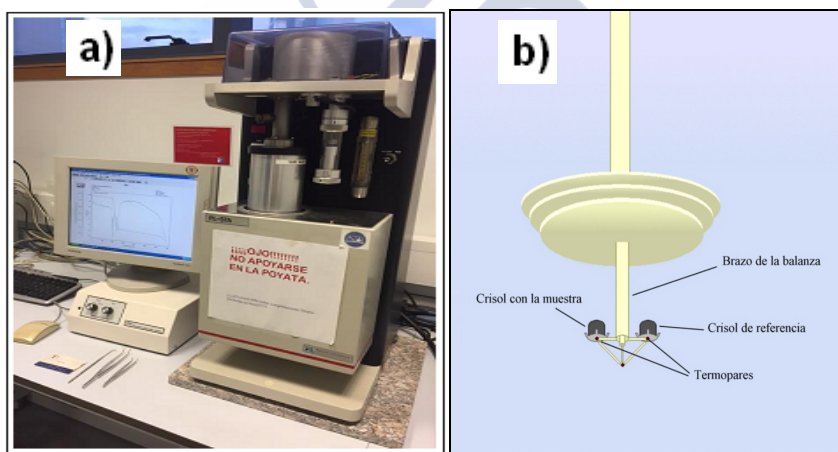


Fig. 3.21-a) Equipo STA-1640 empleado para el análisis ATD-TGA en este trabajo, y b) Esquema del dispositivo con la disposición de los crisoles.

3.1.3- FABRICACIÓN DE COMPOSITES FLG/ Al_2O_3

Una vez obtenidas y caracterizadas las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, y habiendo comparado los resultados ofrecidos por los distintos métodos de exfoliación de grafito, el siguiente paso en este trabajo es la comprobación de la validez del FLG obtenido para ser empleado como fase reforzante en materiales

compuestos cerámicos. Para llevarla a cabo, se diseñan y fabrican composites con matriz de alúmina y nanoplaquetas de grafeno como segunda fase. La medida de las propiedades mecánicas y el estudio de las microestructuras presentes permitirán inferir si el FLG empleado actúa como fase reforzante y qué mecanismos de refuerzo se presentan mayoritariamente.

El esquema de trabajo seguido en esta parte de la tesis se recoge en la Fig. 3.22. De manera general, se toman las cantidades necesarias tanto de la alúmina descrita en la Sección 3.2.2 de este Capítulo, como de FLG, en función de la proporción de nanoplaquetas de grafeno deseada en el composite, y se realiza un mezclado en molino de bolas. El polvo de material compuesto se recoge por centrifugado y se lava para eliminar el surfactante presente. Tras el secado, se añade metilcelulosa con el fin de facilitar el proceso de conformado, y este se lleva a cabo mediante amasado manual y extrusión de barras cilíndricas de aproximadamente 3,85 mm de diámetro, que se secan con una rampa programada de temperatura antes de sinterizarse en horno de atmósfera controlada y paredes de grafito (sin someter a las piezas a presión en el interior del horno). Todo el procedimiento seguido se ha realizado teniendo en cuenta la posibilidad de escalar e industrializar el proceso, por lo que se han elegido preferiblemente métodos de procesamiento sencillos, económicos y respetuosos con el medio ambiente, aún a costa de no conseguir la optimización de las características de los materiales compuestos. Una vez obtenidos los composites y las barras de alúmina de referencia, se miden sus propiedades mecánicas (módulo elástico, resistencia a flexión, dureza y tenacidad de fractura) y se analiza su microestructura, la distribución e integridad de las nanoplaquetas de grafeno y los principales mecanismos de refuerzo que, de ser el caso, están presentes. Cada uno de los apartados recogidos en el esquema general de la Fig. 3.22 se describen con más detalle en las siguientes Secciones.

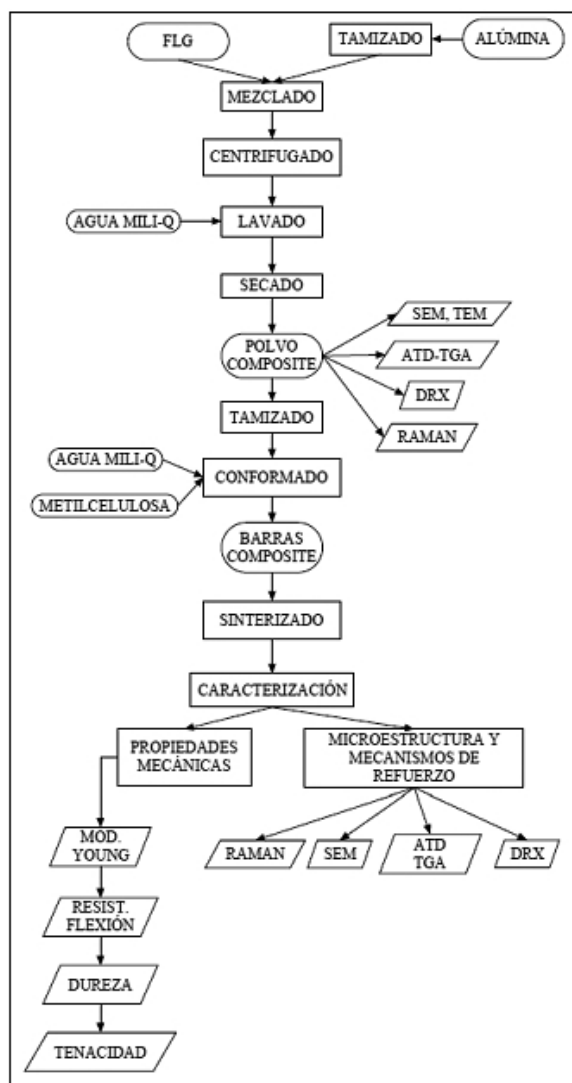


Fig. 3.22- Esquema de trabajo seguido para la fabricación y caracterización de composites FLG/Al₂O₃.

3.1.3.1- Mezclado

El primer paso para la fabricación de los composites de FLG/Al₂O₃ es el mezclado de la cantidad necesaria de suspensión de FLG con el polvo tamizado por 63 µm de la alúmina descrita en la

Sección 3.2.2 de este Capítulo. Como las concentraciones de las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno son conocidas, se puede saber el volumen de suspensión necesaria para tener una cantidad determinada de composite con la proporción deseada de FLG.

El mezclado se realiza en botes de plástico de volumen variable, en función de la concentración de las suspensiones y la proporción de FLG en el material compuesto. Se emplea un molino de bolas con bolas de alúmina de 2 mm de diámetro, para evitar introducir contaminación en el composite. Se toma una proporción de bolas 1:4 con respecto al peso del material a obtener, y el mezclado se lleva a cabo durante 24 horas. Tras ese tiempo de mezclado, como se puede comprobar en la Fig. 3.23, la mezcla es homogénea y el producto tiende a decantarse, por lo que se puede considerar que el mezclado del polvo es adecuado y puede procederse a su recuperación. Antes de centrifugar las suspensiones de polvo de composite, se separan las bolas de molienda pasando las suspensiones por un tamiz de 1 mm de luz.

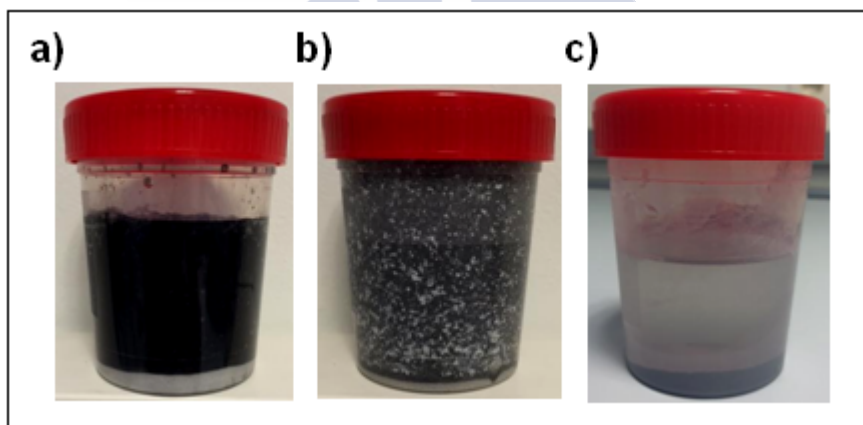


Fig. 3.23- Evolución del mezclado de la suspensión de FLG con el polvo de alúmina para formar el polvo de composite: a) Situación inicial, antes del mezclado; b) Situación tras 4 horas de mezclado en el molino de bolas. Puede apreciarse como la mezcla se realiza en todo el volumen del bote, si bien este tiempo es claramente insuficiente para un mezclado adecuado; y c) Situación final tras 24 horas de mezclado. Puede verse como el polvo de composite (color gris) tiende a decantarse en el fondo del bote, y el medio líquido es prácticamente transparente, lo que indica la asimilación de las nanoplaquetas de grafeno en la alúmina.

3.1.3.2- Centrifugado, lavado y secado

Una vez realizado el mezclado de las suspensiones de FLG con la alúmina, el polvo resultante se separa por centrifugado. Este método se escoge para limitar la cantidad de surfactante que permanece en el polvo de composite, lo que simplifica y acorta el posterior proceso de lavado. El SDS no adsorbido tiende a permanecer en la fase líquida una vez realizado el mezclado en el molino de bolas, pero si se emplease la evaporación del líquido (método “hot-plate”) para recolectar el polvo, el surfactante se depositaría sobre el composite, dificultando el proceso de lavado.

El centrifugado se lleva a cabo vertiendo la suspensión en tubos de cristal e introduciéndolos en una centrífuga Kokusan H-900, donde permanecen durante 30 minutos girando a 2000 r.p.m.. El proceso de mezclado, debido a la presencia del SDS, genera espuma en el medio, por lo que se recoge cuidadosamente esta para introducirla en los tubos de centrifugado. Se centrifuga, por lotes, toda la suspensión de polvo de composite, y se decanta el líquido, acumulándose el polvo en el fondo de los tubos, para su posterior lavado. La espuma formada en el mezclado se deshace durante este paso, lo que permite minimizar la cantidad de composite que se desperdicia. El líquido recuperado puede reutilizarse nuevamente como blanco para nuevos procesos de exfoliación, simplemente ajustando la concentración de SDS con aporte de surfactante fresco.

Una vez que las nanoplaquetas de grafeno se han distribuido y mezclado con el polvo de alúmina, formando el polvo de composite, debe lavarse este polvo para eliminar en lo posible el exceso de surfactante. Para ello se emplea agua mili-Q y se realizan dos lavados, agitando la suspensión con una espátula para forzar el contacto entre el polvo y el agua, y posteriormente centrifugando durante 30 minutos y a 2000 r.p.m tras cada lavado y decantando el líquido resultante. Se seleccionan dos etapas de lavado tras comprobar, mediante secado de los sobrenadantes obtenidos tras el centrifugado y los dos lavados con agua mili-Q, que se recuperaba una concentración de aproximadamente 2,55 mM de SDS, por lo que se ha eliminado el

98% del surfactante inicial que existía en el medio. Se determinó que una tercera y una cuarta etapas de lavado conllevaban un incremento mínimo en la cantidad de surfactante presente en el sobrenadante, hecho que confirma la selección de dos etapas de lavado como proceso óptimo para la eliminación eficiente del surfactante. El SDS eliminado podría recuperarse por secado del líquido de lavado y reutilizarse en nuevos procesos de exfoliación, mezclándolo con el blanco recuperado tras el centrifugado de la suspensión de polvo de composite, minimizando así las necesidades de aporte de surfactante fresco y aumentando el rendimiento del proceso.

Tras lavar el polvo de composite, este se seca en estufa a 100 °C durante la noche, de tal forma que queda preparado, después de tamizado por 125 μm , para su caracterización con microscopía electrónica, DRX, espectroscopía Raman y ATD-TGA, con el fin de conocer la distribución de las nanoplaquetas de grafeno en el polvo de composite y la proporción y estructura del FLG tras las operaciones llevadas a cabo de mezclado, centrifugado y lavado.

3.1.3.3- Conformado

El conformado de los materiales compuestos FLG/ Al_2O_3 recoge las etapas de amasado, extrusión de las barras y secado de las mismas, de tal forma que se disponga, tras este proceso, de los especímenes que se sinterizarán, con la geometría deseada.

Tras determinar la cantidad de polvo de composite que se conformará previo a su sinterización, se mezcla el material con un 2% en peso de metilcelulosa, para favorecer las operaciones de amasado y extrusión. Este mezclado se realiza en seco, en una mezcladora Thinky ARE-250, durante 5 minutos a 1800 r.p.m..

El amasado del polvo de composite y de la alúmina de referencia se realiza a mano, debido a las pequeñas cantidades empleadas, pero el proceso, por su sencillez, podría escalarse al nivel de cualquier amasadora. Para los materiales compuestos estudiados en este trabajo, se emplean como elementos de amasado dos espátulas, añadiendo el agua mili-Q necesaria con un cuentagotas hasta que la humedad de la

pasta se encuentra en torno al 20%. Tras realizar el amasado, se envuelve el producto obtenido en parafilm y se introduce en una estufa a 45 °C durante una hora para favorecer la acción de la metilcelulosa.

La extrusión de las pastas de material compuesto y de alúmina de referencia, para producir barras cilíndricas aptas para realizar ensayos mecánicos, se lleva a cabo en un sistema de dosificador y multiplicador de alta presión neumáticos, que puede observarse en la Fig. 3.24a). Se emplea un dosificador Nordson EFD Performus VII, que es capaz de generar presiones de extrusión de hasta 7 bar, acoplado a un multiplicador de presión Nordson EFD HP3cc, que permite la obtención de presiones de hasta 48 bar. El equipo emplea como medio contenedor de la pasta a extruir jeringuillas específicas de 3 cm³ de capacidad, cuya punta se modifica para que tenga un diámetro de salida de aproximadamente 3,85 mm (Fig. 3.24c)), que se acoplan al multiplicador de presión de forma que éste actúa sobre el pistón de la jeringuilla, con la presión y durante el tiempo seleccionado en el panel del dosificador. La extrusión se realiza con presiones cercanas al máximo permitido por el sistema (aproximadamente 45 bar), realizándose el montaje que se puede apreciar en la Fig. 3.24b). Se dispone el multiplicador de presión cargado con la jeringuilla que contiene la pasta de material compuesto en vertical, gracias a un soporte, de tal forma que la barra extruída tienda a mantener la verticalidad por gravedad, evitando así deformaciones y curvaturas en la misma. En lugar de realizar numerosas extrusiones de barras de menor tamaño, debido a la dificultad de ajustar el tamaño de cada pequeña barra extruída individualmente, se producen largas barras que se depositan sobre soportes de vidrio y se cortan con la longitud deseada, antes de pasar a la etapa de secado

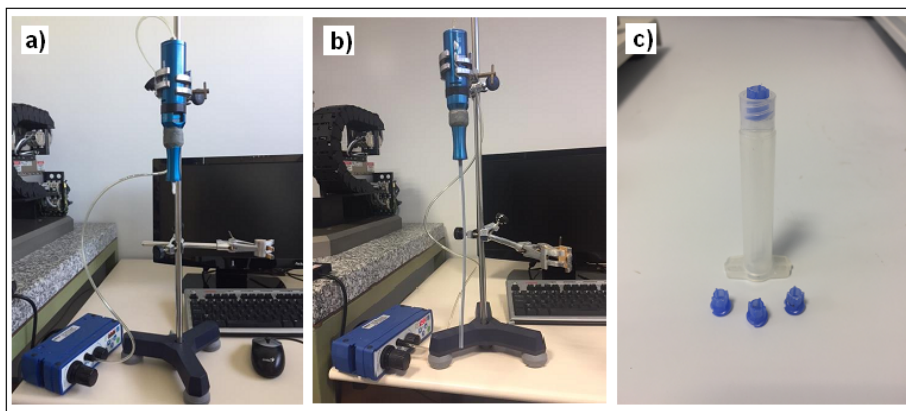


Fig. 3.24- a) Dosificador (izquierda) y multiplicador de presión empleados para la extrusión de los materiales compuestos y la alúmina de referencia; b) Extrusión de una barra de composite FLG/ Al_2O_3 con el sistema utilizado en este trabajo y c) detalle de las jeringuillas y las puntas empleadas para la extrusión.

Las barras cilíndricas se introducen por lotes en una estufa programable Memmert UFE-400, en la que se ajusta la siguiente rampa de calentamiento:

- 12 horas a temperatura ambiente.
- Rampa de calentamiento hasta 100 °C durante 24 horas.
- 24 horas a 100 °C.
- Rampa de enfriamiento hasta temperatura ambiente en 12 horas.

Acabado el ciclo de secado, las barras, tanto de material compuesto como de alúmina monolítica de referencia, tienen un aspecto como el de la Fig. 3.25.



Fig. 3.25- Barras cilíndricas de alúmina (derecha) y de material compuesto FLG/Al₂O₃ conformadas según el proceso descrito en la Sección 3.1.3.3, antes de afrontar el proceso de sinterizado.

3.1.3.4- Sinterizado

Una vez que las barras se han conformado y se encuentran convenientemente secas, se miden y pesan, para poder determinar la contracción y la pérdida de peso debidas al tratamiento térmico al que se someterán. Anotados estos datos, las barras se colocan en crisoles de alúmina y se introducen, por lotes, en un horno de atmósfera controlada con paredes de grafito, donde tendrá lugar la sinterización. Se selecciona un proceso de sinterizado sin presión, puesto que se trata del procedimiento que permite un mejor y más fácil escalado, así como la obtención de piezas con diversas geometrías y variados tamaños. Es además un proceso más simple y económico en comparación con otros tipos de sinterización como el “Spark Plasma Sintering” (SPS), el “Hot Pressing” o la sinterización asistida por microondas [111]. Se emplea una atmósfera de N₂ en el horno, y se realizan dos ciclos de vacío hasta presiones inferiores a $3 \cdot 10^{-2}$ mbar y purga con N₂ para eliminar del horno la humedad residual que pudiera quedar en las piezas o en las paredes del equipo, antes de lanzar el ciclo de sinterización.

Para favorecer la descomposición adecuada de la metilcelulosa empleada en el conformado de las piezas, la rampa de calentamiento, que se presenta en la Fig. 3.26, cuenta con una meseta de 1 hora a 500 °C. Al introducir un gas inerte en el horno, y presentar este un ambiente reductor, la descomposición de la metilcelulosa conllevará la presencia de un pequeño residuo carbonoso, que se depositará en las piezas. La velocidad de calentamiento es de 5 °C/min, hasta 1600 °C, con otra meseta a la temperatura superior del ciclo de 1 hora. El enfriamiento se realiza a 10 °C/min hasta temperatura ambiente.

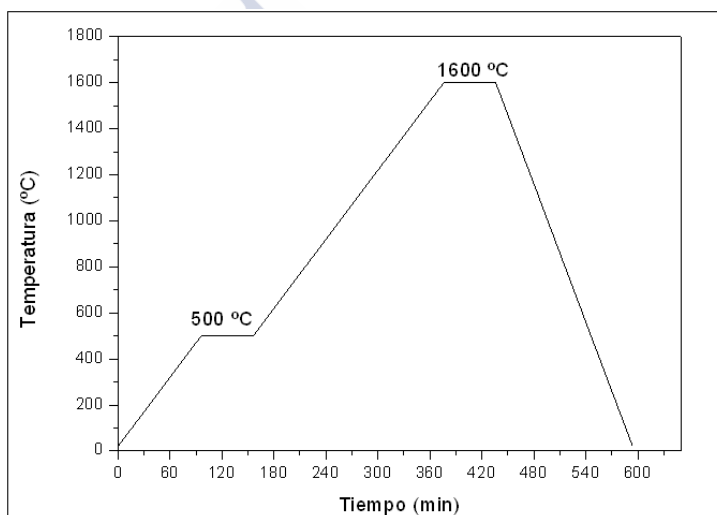


Fig. 3.26- Ciclo térmico empleado en la fabricación de los composites y las piezas de alúmina de referencia obtenidas en este trabajo.

Tras el sinterizado, las piezas presentan un diámetro medio aproximado de 3,1 mm, y sus dimensiones y peso se anotan individualmente para realizar la caracterización de los composites, cuya metodología se recoge en la siguiente Sección de este capítulo. Las barras salidas del horno de atmósfera controlada tienen la apariencia general que se puede apreciar en la Fig. 3.27. Puede observarse que la deposición del residuo carbonoso de la metilcelulosa y de la propia atmósfera reductora en el horno debido a las paredes de grafito provocan un oscurecimiento de las piezas, que es lógicamente

más evidente para el caso de la alúmina. No obstante, como se comprobará en el análisis de las piezas, la cantidad de carbono depositada es ínfima, incluso comparada con la adición de FLG en los composites.

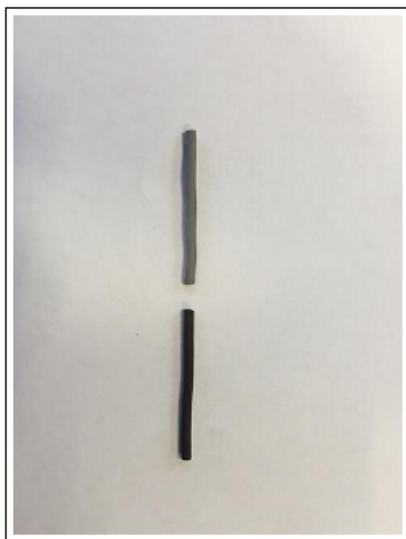


Fig. 3.27- Barras de alúmina de referencia (arriba) y de composite FLG/Al₂O₃ tras salir del horno de atmósfera controlada y paredes de grafito.

3.1.4- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES FLG/Al₂O₃

En esta Sección se recogen los métodos empleados, principalmente, para la caracterización de los materiales compuestos producidos en este trabajo, así como de los especímenes de material monolítico de referencia empleados para la comparación de propiedades. En cada caso, se midió la densidad de las muestras para conocer el grado de densificación alcanzado en el procesado y el tratamiento térmico, y a continuación se realizaron ensayos para conocer el módulo elástico, la resistencia a flexión, la dureza y la tenacidad de las piezas. Muestras representativas de cada conjunto de materiales fueron sometidas a estudio con espectroscopía Raman y DRX, para determinar la estructura cristalina, las fases presentes y las

características del FLG presente en los composites tras la sinterización. Para conocer la proporción de nanoplaquetas de grafeno en las muestras sinterizadas, y por lo tanto averiguar la posible pérdida de FLG debido al tratamiento térmico empleado, se realizaron ensayos de ATD-TGA sobre polvos molidos de los materiales compuestos. La revisión de las microestructuras alcanzadas, así como la determinación del tamaño de grano y el análisis de la presencia de distintos mecanismos de refuerzo en los composites se lleva a cabo con el uso de técnicas de microscopía electrónica SEM y TEM.

3.1.4.1- Densidad aparente

La densidad aparente de las piezas se determina en primer lugar antes de realizar ningún ensayo mecánico, empleando el método de Arquímedes con inmersión en agua mili-Q, y se contrasta posteriormente con el valor obtenido sobre los trozos de las piezas después de realizar los ensayos de determinación de propiedades mecánicas, medido con un picnómetro de helio. Si bien este equipo se emplea para conocer el valor de la densidad real de polvos, si se aplica el método del picnómetro de gas en piezas con porosidad cerrada, el valor ofrecido por el aparato, al no poder penetrar el gas en los poros cerrados de las piezas, coincidirá con el de la densidad aparente, lo que permite emplear este procedimiento como comprobación del valor dado por el método de Arquímedes, permitiendo también, al analizar y comparar ambos valores, constatar si efectivamente, como se presupone, la porosidad de las piezas es cerrada.

La determinación de la densidad aparente con el método de Arquímedes se logra con la medición de tres masas de la misma muestra. Inicialmente se pesa la muestra seca. A continuación se sumerge en agua mili-Q durante 24 horas y pasado ese tiempo se pesa otra vez. Por último, se pesa la muestra sumergida en agua mili-Q con una balanza hidrostática. La densidad aparente se obtiene directamente como:

$$\rho = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{sumergido}}} \cdot \rho_{\text{agua}} \quad [\text{Eq. 3.21}]$$

Tal como se mencionaba, para contrastar el valor obtenido mediante este método, se emplea un picnómetro de helio Micromeritics Accupyc 1330, cuyo funcionamiento se basa simplemente en la determinación de la cantidad de gas requerida para ocupar todo el espacio de una cámara de muestra no ocupado por el material cuya densidad se desea medir. Conocido este volumen de gas, se obtiene por diferencia el volumen aparente de la muestra, y conocida su masa, se obtiene su densidad aparente. De esta manera, los trozos de composite o alúmina monolítica cuya densidad se quiere conocer se pesan y se introducen en la cámara de muestra del equipo. A continuación, el equipo realiza medidas del volumen de helio necesario para rellenar el espacio restante de la cámara de muestra, por lo que determina el volumen de las muestras y calcula su densidad aparente. En cada ensayo de determinación de la densidad aparente, el equipo considera 10 valores, que promedia para ofrecer una medida final.

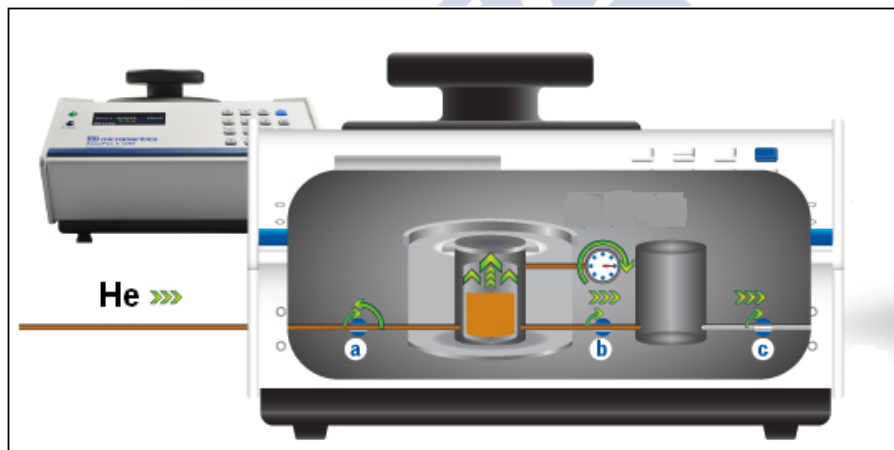


Fig. 3.28- Esquema de funcionamiento de un picnómetro de gas. El He entra al equipo con la apertura de la válvula “a” y llena la cámara de muestra hasta que se alcanza el equilibrio. Entonces se abre la válvula “b” y en la cámara siguiente se realiza la medida del volumen de gas, hasta que se alcanza nuevamente el equilibrio. Entonces se abre la válvula “c” y el gas se libera, volviéndose a la situación inicial del sistema. (Reproducida con permiso de Micromeritics Instrument Corp.).

3.1.4.2- Propiedades Mecánicas

3.1.4.2.1- Módulo de Young. Técnica de excitación por impulsos Buzz-O-Sonic®.

Para determinar el módulo elástico de los composites de FLG/Al₂O₃ que se han obtenido, así como las barras de alúmina de referencia, se utiliza el software Buzz-O-Sonic®. Se trata de una técnica bien establecida, con procedimientos experimentales recogidos en las Normas ASTM E1876 y C1259. Si bien estas Normas se aplican específicamente al caso de barras, cilindros y discos, el software es capaz de determinar los módulos elásticos en muestras con geometrías más complejas.

El método Buzz-O-Sonic ofrece un alto índice de reproducibilidad, añadiendo las ventajas de tratarse de una técnica no destructiva y de que para su empleo simplemente se necesita un micrófono de sobremesa y un ordenador personal. El software es un analizador del espectro sonoro, diseñado para medir frecuencias de resonancia de materiales excitados por diferentes impulsos, con un rango que abarca desde los 10 a los 20000 Hz.

Para la realización de un ensayo, un sólido elástico se golpea suavemente con un percutor. Este pequeño impacto provoca la propagación de diversas vibraciones a lo largo de la muestra, activando, en función de la colocación de la muestra y del punto de impacto del percutor, alguno de los módulos naturales de vibración (conocidos como modos de flexión, de torsión y longitudinal). De esta forma, con la disposición adecuada, puede activarse el modo resonante de propagación deseado, y así obtener el módulo elástico deseado.

Para activar el modo de flexión, las barras cilíndricas objeto de estudio se colocan sobre dos bases de goma de aproximadamente 2 mm de espesor, cuya función es absorber las vibraciones e impedir que se transmitan a la mesa en la que se realiza el ensayo. Los apoyos de goma se deben colocar a una distancia de los extremos de la barra igual a $0,224L$, siendo L la longitud de la muestra. La barra se golpea en el centro, y el micrófono se sitúa próximo a uno de los extremos, recogiendo las vibraciones que se propagan por la muestra (Fig. 3.29). Así, el módulo de Young a flexión es determinado automáticamente

por el software a través de un algoritmo matemático aplicado a la onda recogida por el micrófono, conocido como FFT (“Fast Fourier Transform”). Para calcular el módulo de Young deben conocerse las dimensiones y peso de la muestra, así como el coeficiente de Poisson, si bien la influencia de este en el valor del módulo elástico es limitada, de modo que a efectos de comparar el módulo para distintas muestras, puede suponerse el mismo valor del coeficiente para todas ellas, y tomarse la variabilidad dada por la suposición del coeficiente de Poisson como incertidumbre en el valor obtenido.

El software emplea, para barras cilíndricas, como las producidas en este trabajo, y una vez recogida la frecuencia fundamental de resonancia a flexión, e introducidos los valores de masa, longitud y diámetro de la barra, la Eq. 3.22 para determinar el valor del módulo elástico por resonancia a flexión de la muestra:

$$E_f = 1,6067(m \cdot f_f^2) \left(\frac{L}{D}\right)^4 T_1' \quad [\text{Eq. 3.22}]$$

Donde: E_f es el módulo de Young por resonancia a flexión, f_f es la frecuencia fundamental de resonancia a flexión, m , D y L , son la masa, diámetro y longitud de la barra cilíndrica, respectivamente, y T_1' es un factor de corrección que considera el coeficiente de Poisson y la geometría de la barra, según:

$$T_1' = 1 + 4,939(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2 - 0,4883 \left(\frac{D}{L}\right)^4 - \left[\frac{4,691(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^4}{1 + 4,754(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2} \right] \quad [\text{Eq.3.23}]$$

Donde: D y L son el diámetro y longitud de la barra, y μ es el coeficiente de Poisson de la muestra.

Cabe destacar que las ecuaciones Eq. 3.22 y Eq. 3.23 solo son precisas y aplicables cuando $L/D > 10$. En este caso límite de

aplicabilidad ($L/D=10$), tomando los valores extremos posibles del coeficiente de Poisson 0 y 0,5, la variación máxima de E_f en esos extremos sería inferior al 1,1%, lo que permite comprobar que, efectivamente, la influencia del coeficiente de Poisson es mínima en el cálculo del módulo elástico por resonancia a flexión de las barras cilíndricas.

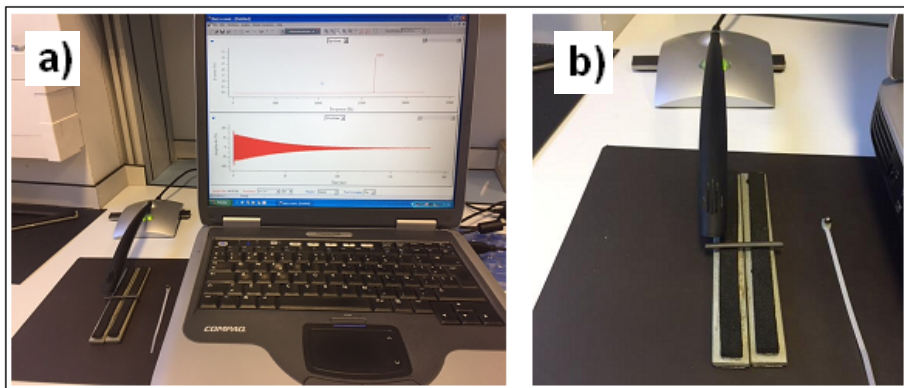


Fig. 3.29- a) Montaje para la determinación del módulo de Young de las barras estudiadas, con el software Buzz-o-Sonic recogiendo el espectro de frecuencia resonante y b) detalle de la barra montada en el sistema de apoyos de goma y la herramienta para golpear las muestras.

3.1.4.2.2- Resistencia a Flexión. Ensayo de flexión en 3 puntos

Una vez determinado el módulo elástico de las barras de material compuesto y de alúmina de referencia, las muestras son sometidas a un ensayo de flexión en tres puntos para determinar su resistencia mecánica a flexión. Para ello se emplea una máquina universal de ensayos Suzpecar MEM-103/5t, con un montaje especial de apoyos para la consecución de la rotura a flexión en tres puntos de las probetas ensayadas (Fig. 3.30). La máquina de ensayos lleva incorporado un módulo que controla la velocidad de la carga y automáticamente registra el momento en que se produce la rotura de la barra y se alcanza la carga máxima en cada ensayo. De esta manera, las probetas se montan en el accesorio para rotura por flexión en tres puntos, con una distancia entre apoyos determinada, y el montaje se

coloca en la prensa. Los ensayos se realizan controlando el desplazamiento del pistón de la máquina, con una velocidad de 1 mm/s. Conocidas las dimensiones de la probeta, la distancia entre apoyos en el montaje, y la carga de rotura a flexión, la resistencia a flexión de la muestra se puede calcular empleando la Eq. 3.24:

$$\sigma_f = \frac{8 \cdot F \cdot L}{\pi \cdot D^3} \quad [\text{Eq. 3.24}]$$

Donde: σ_f es la resistencia a flexión de la barra, F es la carga de rotura (en N), y L y D son la longitud entre apoyos y el diámetro de la muestra, respectivamente.

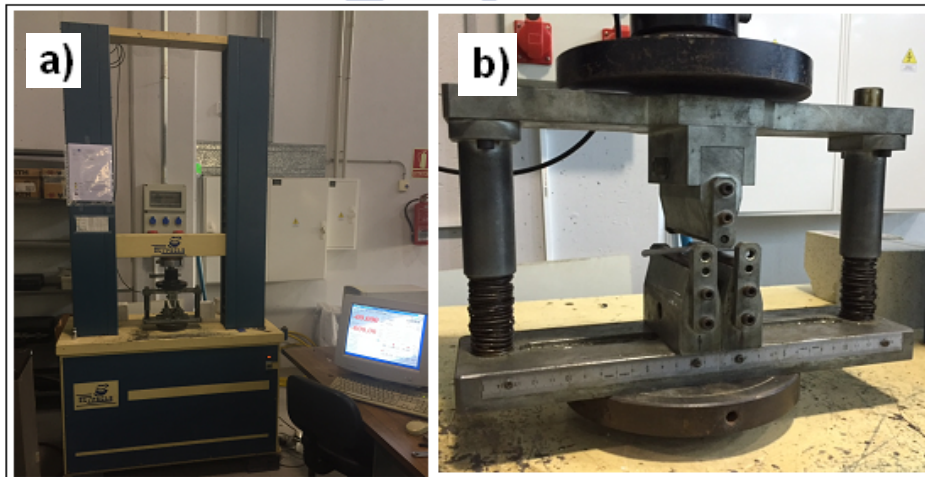


Fig. 3.30- a) Máquina de ensayos empleada para la determinación de la resistencia a flexión de los composites y el material de alúmina de referencia, y b) detalle del sistema de apoyos para la rotura por flexión en tres puntos.

3.1.4.2.3- Dureza

La dureza de las muestras se mide empleando el método de microindentación, con un microdurómetro Matsuzawa MTX-50 (Fig 3.31a)). Para realizar del ensayo de manera adecuada, los trozos de barras de composite y de alúmina de referencia, se cortan en superficies normales al plano de extrusión, se incluyen en resina epoxi (Epoxyure 2, Buehler) y se pulen. A continuación se mide su dureza

usando en el microdurómetro una carga de 9,8 N y 20 segundos de tiempo de carga. El equipo utilizado consta de una punta de diamante tipo Vickers, con geometría piramidal de base cuadrada, con un ángulo entre caras de 136°. Tras la indentación, se produce en la superficie pulida de la muestra una huella con base cuadrada (Fig. 3.31b)), cuyas diagonales se determinan midiéndolas con la ayuda del microscopio óptico que incorpora el microdurómetro. Una vez seleccionados los extremos de las diagonales de la huella dejada por la punta Vickers, el equipo procesa las medidas para calcular la dureza Vickers de la muestra, gracias a la Eq. 3. 25:

$$H_v = 1,854 \frac{P}{D^2} \quad [\text{Eq. 3.25}]$$

Donde: H_v es la dureza Vickers, P es la carga aplicada (en kgf) y D es la longitud de la diagonal de la huella indentada.

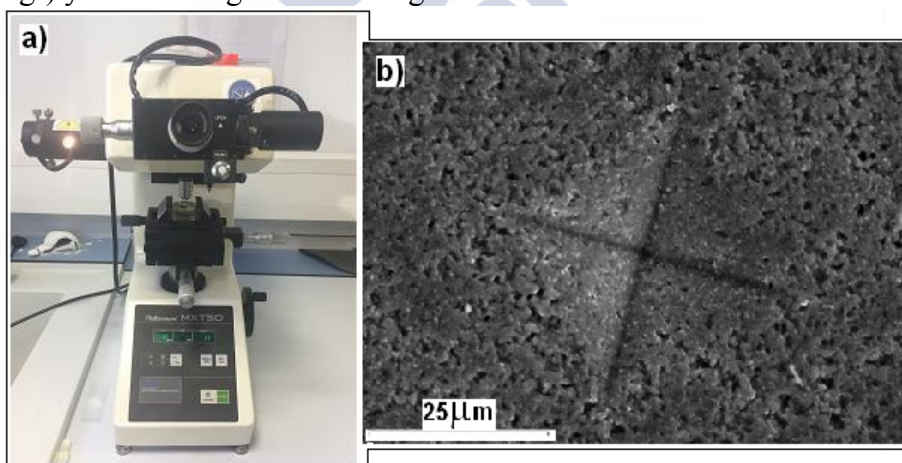


Fig. 3.31- a) Microdurómetro empleado para las medidas de dureza, y b) huella de indentación Vickers en una muestra de material compuesto.

3.1.4.2.4- Tenacidad de fractura. Método de Indentación

La tenacidad de fractura se mide, sobre muestras cortadas y pulidas de los composites y la alúmina monolítica de referencia, empleando el método de determinación de la tenacidad por indentación (“Indentation Fracture Toughness”, IF). El método se basa

en la relación entre la carga a la que se somete en la indentación a un material, y la longitud de las grietas radiales que, idealmente, se forman en los cuatro vértices de la huella piramidal. Si bien este método es ampliamente utilizado en el campo de los materiales cerámicos, y especialmente en el caso de composites cerámicos con estructuras tipo grafeno como fase dispersa, por su simplicidad, posibilidad de realización de numerosas medidas en la misma muestra, y economía de muestra, se debate su aplicabilidad y la fiabilidad de sus resultados en comparación con los ofrecidos por el método standard de flexión de probetas con pre-grietas superficiales. Para contenidos de FLG inferiores al 2% en peso en composites de matriz de alúmina, Porwal y colaboradores reportaron que las diferencias obtenidas para el valor de la tenacidad de fractura (K_{IC}) eran despreciables entre el método de indentación y el de flexión de probetas con pre-grietas [105], por lo que se decidió el uso del método de indentación en este trabajo, debido a las ventajas operativas que presenta frente a la rotura a flexión de probetas.

Para realizar la indentación de las muestras se empleó un durómetro Matsuzawa VMTX-1S, equipado con una punta de diamante tipo Vickers. Se empleó una carga de 98 N y un tiempo de aplicación de 10 segundos. Solo se consideraron indentaciones con huellas que presentasen grietas radiales bien definidas y con un patrón simétrico (Fig. 3.32), sin desarrollo de grietas laterales ni ramificación de las grietas. Una vez indentadas las muestras, se mide la longitud de las grietas radiales en el microscopio electrónico de barrido, y el valor de la tenacidad se obtiene empleando la ecuación de Anstis [150]:

$$K_{IC} = \frac{\xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} P}{c^{3/2}} \quad [\text{Eq. 3.26}]$$

Donde: K_{IC} es la tenacidad de fractura, E es el módulo elástico de la muestra, H es la dureza Vickers (expresada en GPa), P es la carga aplicada y c es la longitud de las grietas radiales formadas por la indentación. ξ es un término adimensional que, para la ecuación de Anstis, toma el valor de 0,016.

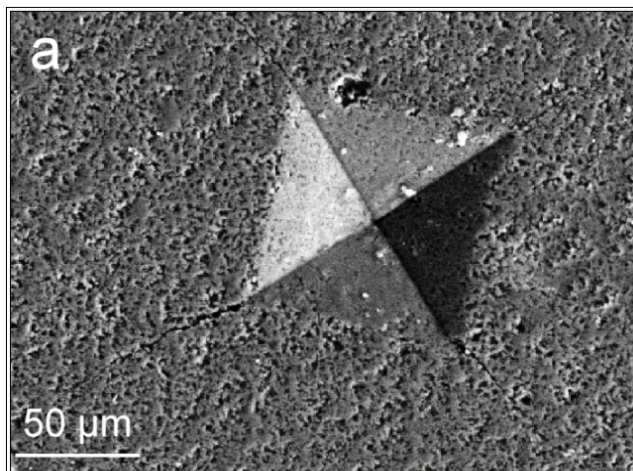


Fig. 3.32- Huellas de indentación para la obtención de la tenacidad de fractura en un composite FLG/ Al_2O_3 . Pueden apreciarse las grietas radiales bien definidas que nacen de los vértices de la huella.

3.1.5- MÉTODOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN

En esta Sección se recogen los métodos de caracterización empleados por igual en las dos partes principales de este trabajo, es decir, tanto en la caracterización de las suspensiones de FLG obtenidas con los distintos métodos de exfoliación, como en la caracterización de los composites FLG/ Al_2O_3 producidos. Se trata de la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X (DRX) y de las técnicas de microscopía electrónica, a saber, técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.1.5.1- Difracción de Rayos X

La espectroscopía por difracción de rayos X es una técnica analítica versátil para la identificación y determinación de fases cristalinas de los compuestos presentes en materiales sólidos y polvos. La identificación se realiza mediante comparación del difractograma de una muestra dada con una base de datos que contiene patrones de referencia de multitud de fases. En el caso de sistemas controlados por ordenador, se utilizan rutinas automáticas para medir, registrar e

interpretar los difractogramas característicos producidos por los constituyentes individuales de mezclas complejas de fases. En el caso de esta tesis, la difracción de rayos X se ha utilizado para determinar la pérdida de la estructura cristalina grafitica durante la exfoliación del grafito y la correspondiente obtención de FLG, así como para determinar las fases presentes en los composites FLG/Al₂O₃ fabricados.

Una red cristalina es una distribución tridimensional de átomos en un espacio, ordenados formando una serie de planos paralelos separados entre sí por una distancia (d), que varía de acuerdo con la naturaleza del material. Para cada cristal, los planos existen en un número de diferentes orientaciones, cada uno con su espaciado específico. En la realización de un análisis DRX, un haz de rayos X monocromados se hace incidir sobre la muestra, de tal forma que se excita a los electrones de los átomos del material, provocando su oscilación a cierta frecuencia y convirtiéndolos en nuevos centros de oscilación. No todos los electrones se encuentran al mismo tiempo en la misma situación de oscilación, ya que los de los átomos de las capas más interiores son excitados en una fracción de tiempo posterior a la de los átomos de la superficie. Esto da origen a una diferencia de fase que, cuando coincide con el valor de la longitud de onda de la radiación incidente o un múltiplo entero de ese valor, produce, según la Ley de Bragg [151], el fenómeno de interferencia constructiva en aquellas direcciones que cumplen que:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [\text{Eq. 3.27}]$$

Donde: $n\lambda$ son los múltiplos de la longitud de onda incidente, d_{hkl} es el espaciado de la familia de planos y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente, la familia de planos y el ángulo difractado.

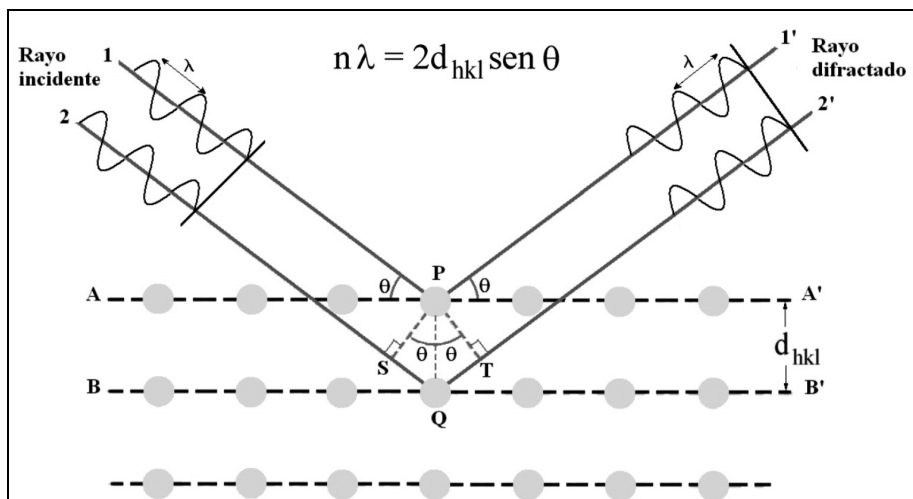


Fig. 3.33- La Ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. $n\lambda$: son múltiplos de la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} : es el espaciado de la familia de planos, θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y el plano.

Para la identificación de las fases cristalinas se empleó el método del polvo cristalino de Debye-Scherrer, de tal manera que, en función de la muestra a analizar en este trabajo, se procede de la siguiente forma:

- Para sólidos pulverulentos, como el grafito de partida, simplemente se coloca una cantidad del polvo en la base sin señal de cristal orientado, empleada para minimizar el ruido de fondo.
- Para las suspensiones de FLG y la suspensión acuosa de surfactante (blanco), se depositan unas gotas sobre la base sin señal de cristal orientado y se dejan evaporar a temperatura ambiente, analizando los depósitos generados en cada caso.
- Para los composites FLG/ Al_2O_3 y la alúmina monolítica producidos, se muele la muestra a analizar en un molino de bolas, y se toma una fracción del polvo obtenido, que se deposita en la base sin señal de cristal orientado.

En todos los casos, las bases son giradas durante la realización del ensayo, para poder obtener los perfiles de pico óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de orientación preferente. Los difractogramas se obtuvieron empleando un paso de $0,02^\circ$ a 4 segundos por paso.

El equipo empleado es un difractómetro Philips manejado con una unidad de control PW1710, un goniómetro vertical PW1820/00 y un generador Enraf Nonius FR590, operando a 40 kV y 30 mA. Los rayos X se obtienen de un tubo sellado de cobre, y la radiación se monocromatiza con un monocromador de grafito ($\lambda(K\alpha_1)=1.5406 \text{ \AA}$).

3.1.5.2- Microscopía electrónica de barrido. SEM y FE-SEM

La microscopía electrónica de barrido (“Scanning Electron Microscopy”, SEM) es una técnica de análisis de todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos que, mediante el recorrido a modo de barrido de un haz muy fino de electrones sobre una superficie de un material, lo caracteriza morfológicamente e incluso, con el empleo de accesorios adecuados, permite efectuar un microanálisis elemental. El microscopio emplea, por lo tanto, un haz de electrones para iluminar las muestras, y sus principales características son las siguientes:

- Se trata de una microscopía de luz reflejada, es decir, se emplea para estudiar la superficie de las muestras.
- Las lentes empleadas son electroimanes.
- Se trata de un método de tipo dinámico.
- Presenta una gama de aumentos desde 10X hasta 300000X.

Durante el funcionamiento del SEM, el haz de electrones pasa a través de lentes condensadoras y del objetivo y es dirigido a lo largo de la muestra a estudiar por las bobinas de barrido, mientras que un detector identifica el número de electrones secundarios de baja energía que son emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. De esta forma, la resolución del microscopio SEM se encuentra entre 20 – 50 Å.

Al irradiar una muestra en un microscopio SEM, se producen los siguientes tipos de radiaciones emergentes:

- Electrones secundarios, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- Electrones retrodifundidos, cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de la muestra. Esto permite obtener imágenes de contraste elemental entre distintas fases.
- Fluorescencia de rayos X, constituida básicamente por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra. El análisis de este espectro de rayos X permite estudiar cualitativa y cuantitativamente los elementos constituyentes de la muestra. En función de la característica de la radiación que se mide, se dispone de dos técnicas analíticas distintas: espectroscopía por dispersión de energías (EDS) y espectroscopía por dispersión de ondas (WDS). La primera mide la energía de los fotones emitidos y es una técnica adecuada para el análisis cualitativo y semicuantitativo. La segunda determina las longitudes de onda de los fotones y permite obtener microanálisis cuantitativos sin interferencias espectrales.

Por su parte, el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (“Field Emission Scanning Electron Microscope”, FE-SEM) es un instrumento, que al igual que el SEM, es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es similar al de un SEM convencional, por lo que se barre un haz de electrones sobre la superficie de una muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que interesa en función de los detectores disponibles. Los principales detectores en la microscopía SEM son:

- Detector de electrones secundarios (SE): Ofrece la imagen SEM de la topografía de la superficie de la muestra con una gran profundidad de campo. Es el más adecuado para obtener resoluciones medias y bajas con potenciales de aceleración altos. Se utiliza principalmente para navegar por la muestra a

bajos aumentos buscando puntos de interés y para estudiar muestras con mucha información topográfica.

- **Detector de electrones secundarios “in lens”:** Situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía y ofrece las imágenes de mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de cualquier material. Ofrece su mejor rendimiento a bajos potenciales de aceleración (< 5 kV), por lo que es muy recomendable para trabajar con muestras sensibles al haz electrónico y para minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras.
- **Detector de electrones retrodispersados (EsB y AsB):** Son sensibles a la variación de número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que se utilizan para observar los cambios en la composición química del material. El detector AsB cuenta con cuatro cuadrantes y permite seleccionar entre imagen con contraste topográfico y composicional. Además, gracias al modo de trabajo con alto ángulo, permite observar contraste estructural en muestras cristalinas. El detector EsB suele ser independiente del detector de electrones secundarios “in lens”, lo que le permite ofrecer señal de retrodispersados pura, sin ninguna contaminación de electrones secundarios y a muy bajo potencial de aceleración. Proporciona más contraste en el eje z, y es el único que puede seleccionar los electrones en función de su energía, lo que posibilita diferenciar elementos que se distinguen en solo unos pocos átomos. Además es capaz de trabajar a muy bajo voltaje, por lo que es ideal para muestras sensibles.
- **Detector de energía dispersiva de rayos X (EDS):** Recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica

cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra.

- La mayor diferencia entre un microscopio FE-SEM y uno SEM reside en el sistema generación de electrones. El FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,02 - 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido fueron empleadas a lo largo de este trabajo para el análisis morfológico y el microanálisis elemental cualitativo y semicuantitativo, tanto de los principales materiales de partida (grafito y alúmina), como del FLG producido con cada método de exfoliación empleado y los composites FLG/Al₂O₃ producidos, tanto para el polvo de material compuesto antes de la sinterización como las barras sometidas al tratamiento térmico. También fue empleado el SEM como parte de las medidas de tenacidad de fractura, para determinar la longitud de las grietas producidas en las muestras de composites y material monolítico de referencia por indentación.

Los procedimientos de preparación de las muestras varían en función del estado físico de las mismas y su naturaleza conductora o aislante de la corriente eléctrica. En general, las muestras tipo polvo se esparcen sobre una cinta adhesiva de doble cara pegada en un portaobjetos de cobre, mientras que las muestras líquidas se depositan gota a gota sobre el propio portaobjetos y se dejan evaporar a temperatura ambiente. Las muestras sólidas, como los trozos de composite, se pegan directamente sobre el portaobjetos con algún adhesivo adecuado. Como norma común, todas las muestras se metalizan por deposición de una fina capa de oro en un metalizador Emitech K550, trabajando a 40 mA con un tiempo de deposición de 3,5 minutos, si bien este proceso es especialmente vital en el caso de muestras no conductoras.

El microscopio electrónico de barrido SEM empleado en esta tesis es un Jeol JSM-6400 (Fig. 3.34a)), equipado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detectores de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y análisis elemental semicuantitativo mediante EDS.

Por su parte, el microscopio FE-SEM empleado (Fig. 3.34b)) es un Zeiss FESEM Ultra Plus, que permite una resolución de hasta 0,8 nm a 30 kV (modo STEM). Cuenta con detectores de electrones secundarios Everhart-Thornley e “in lens”, así como detectores de electrones retrodispersados EsB y AsB. Permite microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), cualitativo y semicuantitativo, gracias a un módulo RX de Oxford Inca x-act.

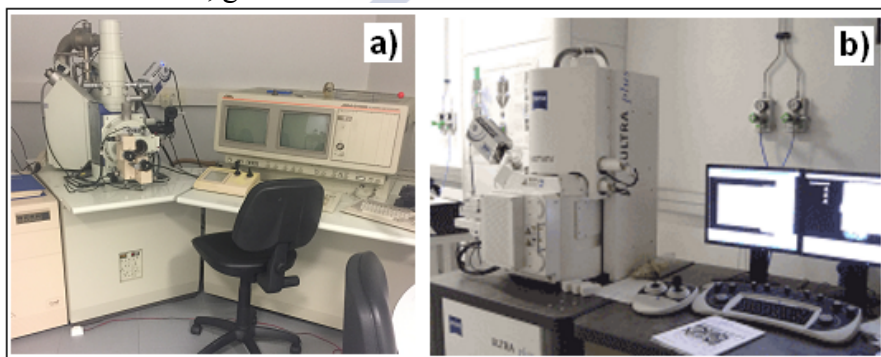


Fig. 3.34- Microscopios electrónicos de barrido empleados: a) SEM y b) FE-SEM

3.1.5.3- Microscopía electrónica de transmisión. TEM

El microscopio electrónico de transmisión (“Transmission Electron Microscope”, TEM) es uno de los equipos más apropiados para llevar a cabo un estudio de la red cristalina y los defectos de los materiales. El TEM utiliza un haz de electrones que se caracteriza por tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, logrando aumentar, de esta forma, la resolución. Este equipo permite observar estructuras menores que las resolubles por el SEM, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Además, tiene un poder de resolución que se sitúa hasta aproximadamente 2 Å en un microscopio TEM, y hasta 0,5 Å en un microscopio de alta resolución TEM (“High Resolution Transmission Electron Microscope”, HR-

TEM), que incluye elementos correctores de aberración que permiten llegar a resolver estructuras atómicas.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son las siguientes (Fig. 3.35):

- **Cañón de electrones:** Que emite los electrones que se bombardean sobre la muestra y crean una imagen aumentada de la misma.
- **Lentes magnéticas:** Que permiten obtener campos responsables de dirigir y enfocar el haz de electrones.
- **Sistema de vacío:** Que se emplea en el interior del equipo para minimizar la dispersión de los electrones debido a las moléculas de aire.
- **Sistema de registro:** Que se lleva a cabo mediante una cámara CCD.

En el proceso de adquisición de la imagen, una parte de los electrones son dispersados, otros son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial que puede estar entre 100-1000 kV, y son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Los electrones que atraviesan la muestra son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. Mediante el uso de las lentes proyectoras, esta imagen es ampliada aún más, y se controla el tamaño de la imagen en la pantalla.

Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión fueron empleadas a lo largo de este trabajo para el análisis morfológico y el microanálisis elemental cualitativo y semicuantitativo, tanto del FLG producido con cada método de exfoliación empleado, como del polvo de composite FLG/Al₂O₃ antes de su sinterización. El uso del TEM permitió realizar mapeados de composición para los polvos de composite, permitiendo comprobar la distribución de las nanoplaquetas de grafeno en las muestras.

La preparación de las muestras pasa por su deposición en rejillas de cobre específicas para microscopía TEM. Para el caso de las suspensiones de FLG, una vez centrifugadas se depositan un par de gotas sobre la rejilla, que se cubre y se deja secar a temperatura ambiente. A continuación se depositan dos gotas de agua mili-Q, con el objetivo de lavar el surfactante residual presente, y se deja secar a temperatura ambiente, antes de la visualización en el TEM o el HR-TEM. En el caso del polvo de composite, se toma una pequeña muestra del polvo después del lavado con agua mili-Q para la eliminación del surfactante, y antes del secado, y se suspende en abundante agua mili-Q, para a continuación depositarlo gota a gota en la rejilla, que se cubre para dejar secar a temperatura ambiente antes de analizar con el TEM y el HR-TEM.

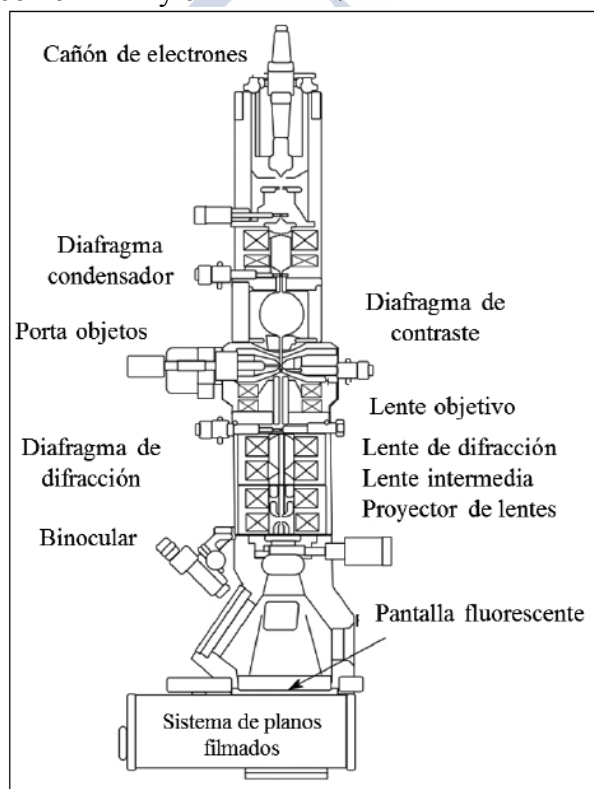


Fig. 3.35- Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Se emplearon dos microscopios electrónicos de transmisión a lo largo de este trabajo:

- Un microscopio TEM JEOL JEM-2010 (Fig. 3.36a)), con cañón de electrones de filamento de LaB₆, sistema de lentes condensadoras de cuatro etapas y resolución de hasta 1,4 Å, con voltajes de 80-200 kV, que consigue un rango de trabajo desde 50X hasta 1500000X aumentos.
- Un microscopio HR-TEM Zeiss Libra 200 FE OMEGA (Fig. 3.36b)), con emisión de campo por sistema Schottky con monocromador Omega e iluminación paralela Koehler. Permite obtener resoluciones de hasta 1,4 Å, con voltajes de aceleración de 120 y 200 kV y un rango de magnificación desde 8X hasta 5000000X. Ofrece la posibilidad de trabajar en modo campo claro o campo oscuro, así como en modo STEM. Permite el microanálisis por EDX, con imagen por espectroscopía electrónica (ESI) y de pérdida de energía (EELS), que permite el análisis de elementos ligeros, enlaces y estados de oxidación.

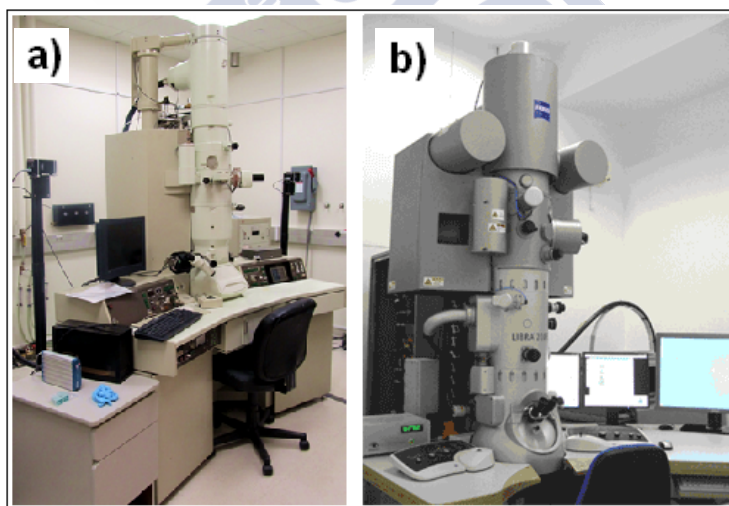


Fig. 3.36- Microscopios electrónicos de transmisión empleados en este trabajo: a) TEM y b) HR-TEM.

3.2- MATERIALES

En esta Sección se presentan y describen los principales materiales empleados en este trabajo, tanto para la producción de suspensiones de FLG, como para la fabricación de composites FLG/ Al_2O_3 . Se realiza una caracterización de los mismos y se presentan sus principales propiedades en lo que atañe al desarrollo de esta tesis.

3.2.1- GRAFITO

El grafito empleado en este trabajo para la obtención de las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno se obtiene por molienda de restos de cortes de piezas de grafito mecanizadas para producir elementos de hornos. Con el empleo de este grafito se pretende valorizar un residuo industrial, lo que aportaría valor al proceso global de producción de suspensiones de FLG, especialmente de cara a un posible escalado e industrialización del mismo. Además, permite comprobar si, con el empleo de un grafito de partida que ha sido sometido previamente a procesos industriales y que presenta cierto nivel de contaminación, se pueden obtener suspensiones de nanoplaquetas de grafeno con calidad y capacidad adecuada para actuar como refuerzo en composites cerámicos.

El grafito, según se recibe, presenta el aspecto que puede observarse en la Fig. 3.37a). Por su procedencia, se sabe que contiene trazas de hierro y aceites, provenientes de las herramientas de corte usadas en el proceso de mecanizado. El primer paso en el tratamiento de este grafito es su tamizado, que permite eliminar tanto las fracciones excesivamente grandes como las demasiado pequeñas, considerando el compromiso que debe alcanzarse entre la facilidad para la exfoliación del grafito, que es inversamente proporcional al tamaño de partícula de éste, y el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno, que es directamente proporcional al tamaño de partícula del grafito empleado [152]. De esta forma, se tamiza el grafito recibido, conservando la fracción con granulometría entre 125 y 250 μm .

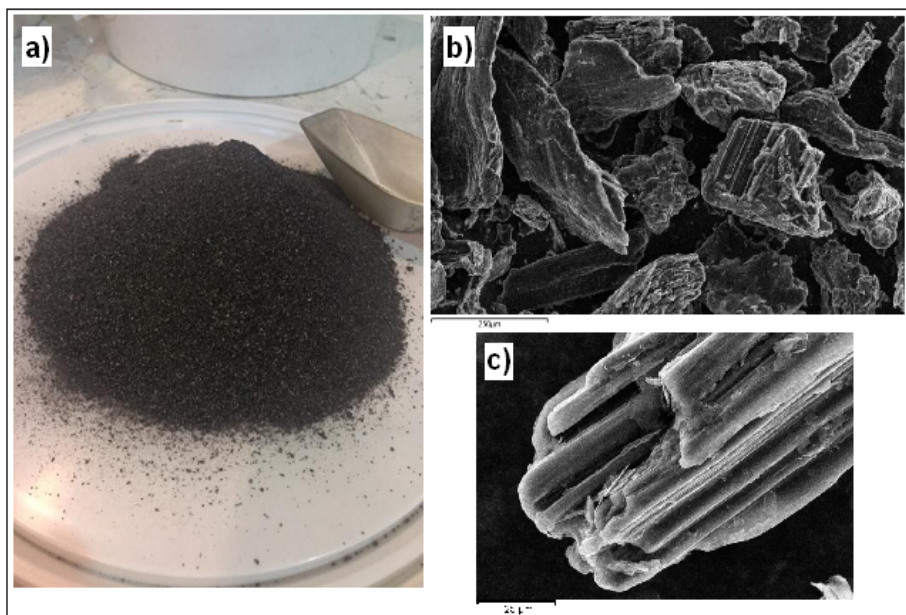


Fig 3.37- Grafito empleado para la producción de suspensiones de FLG: a) según es recibido, b) y c) vista al microscopio SEM tras ser lavado, tamizado y secado.

El siguiente paso es el lavado del grafito para eliminar las impurezas citadas de hierro y aceites. Para ello, se emplea primero acetona, y posteriormente una disolución 1 M de HCl. A continuación, se lava abundantemente el grafito con agua mili-Q hasta conseguir que alcance pH neutro, y se seca en estufa a 80 °C.

El grafito se analiza empleando espectroscopía Raman y DRX, para conocer su estructura y determinar el nivel de los posibles defectos en su estructura, al tratarse de un material que ha sido sometido a un proceso industrial y a un lavado con ácido y acetona.

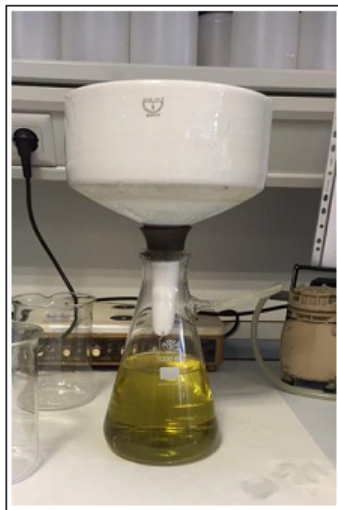


Fig. 3.38- Aguas de lavado del grafito empleado en este trabajo, tras la aplicación de la disolución de HCl. Puede comprobarse como las trazas de hierro que contenía el grafito son eliminadas, por el color que presenta el agua residual.

En la Fig. 3.39 se puede observar el espectro Raman del grafito empleado. Se trata de un espectro característico [153], con un claro y marcado pico bien definido a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la banda G, un modo vibracional primario en el plano, debido al estiramiento de los enlaces de todos los pares de átomos de carbono enlazados y con hibridación sp^2 . La otra banda característica, banda 2D o G', se localiza en torno a $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$, y representa un modo secundario dispersivo, cuya frecuencia depende de la energía de excitación del láser, y cuya forma e intensidad refleja la interacción entre las monocapas de grafeno apiladas en el FLG. Adicionalmente, el espectro Raman del grafito de partida muestra una pequeña banda en torno a $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$, la banda D, detectada debido a la presencia de defectos en la estructura cristalina, en este caso particular la de las capas de grafeno apiladas en las nanoplaquetas de grafeno. La existencia de la banda D indica que el grafito de partida no es perfectamente cristalino, aún a pesar de tener un gran tamaño de cristal. Considerando el tamaño de grano del grafito, la contribución de los defectos de borde de grano debe ser despreciable, por lo que los defectos indicados por la banda D han de ser defectos en el plano

basal [24]. En cualquier caso, teniendo en cuenta el pequeño valor de la relación entre las intensidades de las bandas D y G ($I_D/I_G = 0,047$), un parámetro ampliamente utilizado para determinar la cantidad y extensión de los defectos en la estructura cristalina de sistemas tipo grafeno [41], [43], el número de defectos puede asumirse como suficientemente bajo, y por lo tanto puede inferirse que éstos no afectarán de forma relevante a la calidad del FLG obtenido a partir de este grafito, siempre y cuando el proceso de exfoliación empleado en cada caso no cree defectos adicionales en el plano basal.

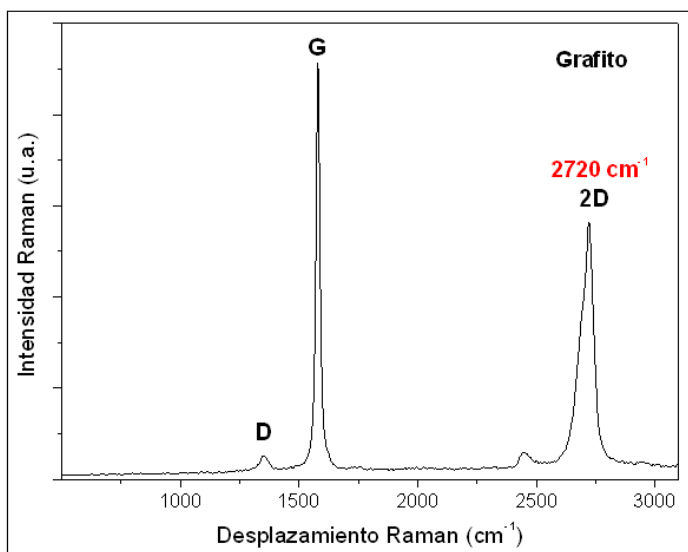


Fig. 3.39- Espectro Raman del grafito empleado en este trabajo, una vez tamizado y lavado. Se indican las bandas Raman características, así como la frecuencia a la que se encuentra el pico de la banda 2D, pues este valor será relevante a la hora de realizar cálculos relativos a la calidad del FLG producido a partir de este grafito.

En la Fig. 3.40 se muestra el difractograma obtenido del análisis DRX del grafito de partida. Puede comprobarse claramente la presencia de un pico muy intenso, característico del grafito (pico (002)) a $26,54^\circ$, indicando que las monocapas de grafeno se encuentran masivamente apiladas con una distancia interplanar de $0,336 \text{ nm}$ y dominios cristalinos de aproximadamente 175 monocapas

en la dirección [001], según indica la aplicación de la ecuación de Scherrer.

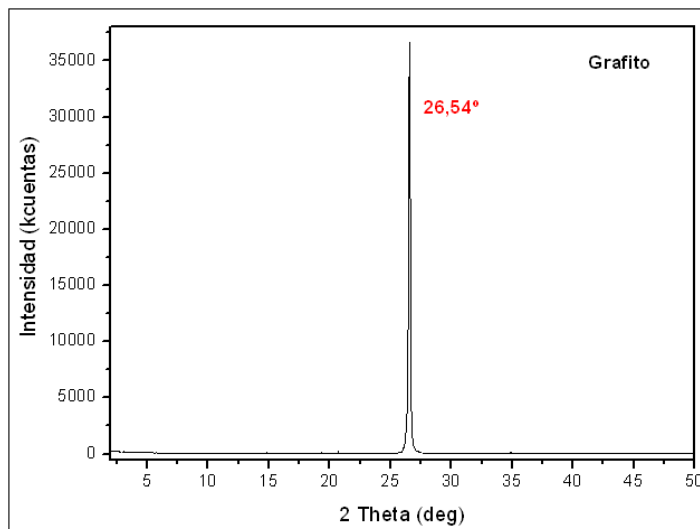


Fig. 3.40- Difractograma del grafito de partida usado en este trabajo, una vez tamizado y lavado. Se puede apreciar con claridad el pico (002) a 26,54 °.

3.2.2- ALÚMINA

El óxido de aluminio empleado en este trabajo como matriz para la fabricación de composites es una alúmina calcinada comercial, Almatis CT 3000 LS SG, baja en sodio y de alta reactividad. Su composición y principales propiedades se recogen en las Tablas 3.1 y 3.2.

En la Fig 3.41 se puede ver el difractograma DRX realizado sobre el polvo de alúmina. En él pueden apreciarse todos los picos característicos del corindón, según se recogen en las bases de datos de difractogramas como la RRUFF, ICDD o ICSD, y puede constatar la ausencia de contaminantes o fases cristalinas secundarias en el polvo de alúmina empleado.

Tabla 3.1- Composición de la Alúmina CT 3000 LS SG empleada en este trabajo.

COMPONENTE	%
Al ₂ O ₃	99,800
Na ₂ O	0,030
Fe ₂ O ₃	0,015
SiO ₂	0,015
MgO	0,040
CaO	0,015

Tabla 3.2- Principales propiedades de la Alúmina CT 3000 LS SG.

PROPIEDAD	VALOR
Superficie específica (m ² /g)	7,80
Tamaño de partícula D50 (μm)	0,5
Tamaño de partícula D90 (μm)	2,0
Densidad en verde (a 90 MPa) (g/cm ³)	2,24
Densidad (a 1540 °C / 1600 °C) (g/cm ³)	3,91 / 3,95
Contracción (a 1540 °C / 1600 °C) (%)	16,8 / 17,3

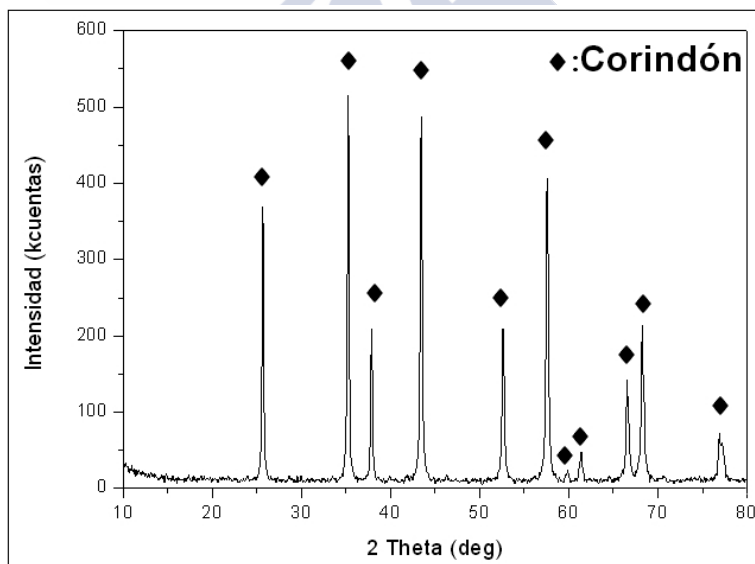


Fig. 3.41- Difractograma del polvo de alúmina empleado en este trabajo.

3.2.3- DODECILSULFATO SÓDICO

El dodecilsulfato sódico (“Sodium Dodecyl Sulfate”, SDS) es un surfactante aniónico, cuya estructura cuenta con una cola de 12 átomos de carbono unida a un grupo sulfato, lo que le confiere a la molécula sus propiedades anfífilas.

En el caso de la exfoliación de grafito en medio acuoso, el SDS actúa por adsorción de su cola apolar en la superficie del grafito y de las nanoplaquetas que se van liberando en el proceso, mientras que las cabezas polares interactúan con el medio acuoso, disociándose del catión (sodio en este caso). La doble capa resultante de aniones adsorbidos y los cationes móviles actúa como un multipolo, de tal forma que las nanoplaquetas cercanas son repelidas por efectos electrostáticos, estabilizándose frente a la reagregación.

Por su apariencia, el SDS es un polvo blanco, con masa molecular de 288,38 g/mol, fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ y la estructura que se puede apreciar en la Fig. 3.42:

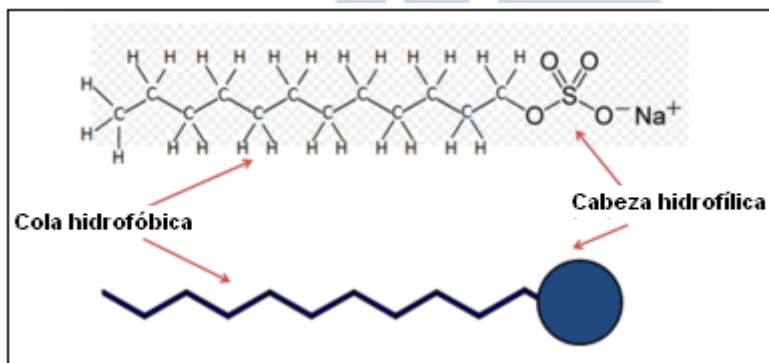


Fig. 3.42- Estructura y representación habitual de la molécula de Dodecilsulfato Sódico.

El SDS empleado en este trabajo pertenece al lote 446662/1 de Fluka (Sigma-Aldrich). Posee una pureza de grado bioultra ($> 99\%$), y sus principales propiedades se presentan en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3- Principales propiedades del SDS Fluka Bioultra.

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
Masa molecular (g/mol)	288,38
Pureza (%)	99,4
Apariencia	Polvo blanco
Punto de fusión (°C)	205
Pérdida tras secado (%)	0,1
Cloruros (mg/kg)	25
Fosfato (mg/kg)	< 1
Absorbancia UV (a 260 / 280 nm)	0,05 / 0,01

En la Fig. 3.43 se presenta el difractograma del residuo de una disolución acuosa de SDS. Se pueden observar claramente dos picos característicos a $4,52^\circ$ y $6,82^\circ$.

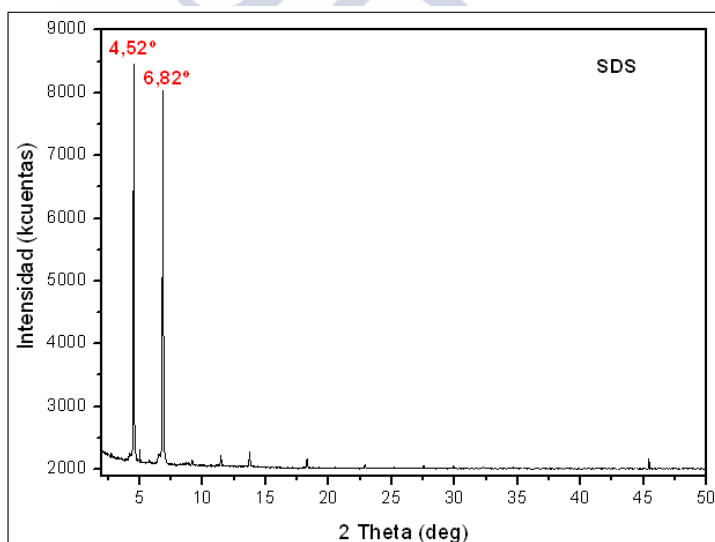


Fig 3.43- Difractograma característico del residuo de una disolución acuosa de dodecilsulfato sódico.

3.2.4- METILCELULOSA

La metilcelulosa es un compuesto químico derivado de la celulosa, con sustitución metoxi de los grupos hidroxilo. En función

del número medio de grupos hidroxilo sustituidos por cada molécula de glucosa de la cadena de celulosa, se define el grado de sustitución de la metilcelulosa, que es, por lo tanto, un polímero semisintético.

La metilcelulosa se emplea en este trabajo como gelificante, para favorecer el conformado de los materiales compuestos FLG/ Al_2O_3 y de las piezas de alúmina de referencia. Al hidratarse y calentarse en la estufa de 40 °C, la metilcelulosa forma un gel que aumenta la viscosidad de la pasta a extruir, confiriéndole la plasticidad necesaria para una extrusión adecuada.

Se emplea metilcelulosa en polvo Sigma Aldrich M-0512, con grado de sustitución medio de 1,7 y peso molecular aproximado de 88000. La estructura de la cadena de metilcelulosa puede observarse en la Fig. 3.44.

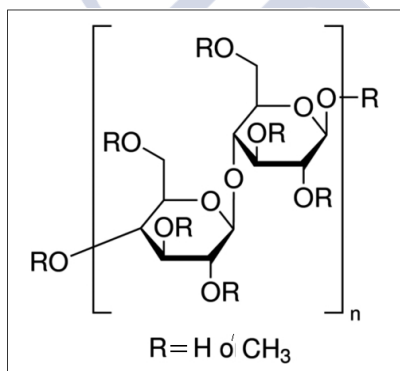


Fig. 3.44- Estructura de la metilcelulosa. Como promedio, en cada anillo, 1,7 grupos hidroxilo ($\text{R}=\text{H}$) son sustituidos por grupos metoxi ($\text{R}=\text{CH}_3$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recogen y analizan los resultados obtenidos durante la realización de esta tesis doctoral. En primer lugar se presentan y desarrollan los resultados relativos a la aplicación de los métodos de exfoliación de grafito empleados para la preparación de suspensiones de FLG, comparándolos y atendiendo a las características de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas en cada caso. A continuación, y en base a los resultados obtenidos con los distintos métodos de exfoliación, se plantea la aplicación de un método combinado para la obtención de suspensiones acuosas de FLG, analizándose los resultados ofrecidos.

Por último, y para comprobar la aplicabilidad de las suspensiones de FLG producidas para la obtención de composites cerámicos, se recogen los resultados de la fabricación y caracterización de las propiedades de composites FLG/ Al_2O_3 , estableciendo y razonando la selección de un determinado porcentaje de adición de FLG en la matriz cerámica y comprobando las mejoras que, de ser el caso, esta adición supone en las propiedades mecánicas del composite con respecto al material monolítico.

4.1- MÉTODOS DE EXFOLIACIÓN DE GRAFITO ASISTIDA POR SURFACTANTE EN FASE ACUOSA PARA LA OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE FLG

A continuación se presentan y comparan los resultados obtenidos al aplicar cada uno de los métodos de exfoliación de grafito detallados en la Sección 3.1.1 de esta memoria para la producción de suspensiones acuosas de FLG estabilizadas con SDS. En cada caso, se recoge el cálculo de la potencia transmitida al medio de exfoliación, y se presentan los resultados de concentración y tasa de producción a cada tiempo de aplicación estudiado. También se presentan los resultados referentes a la calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas con cada método, determinada mediante análisis Raman, DRX y de microscopía TEM.

4.1.1- ULTRASONICACIÓN DE BAJA POTENCIA: BAÑO DE ULTRASONIDOS

4.1.1.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación

La potencia que se transmite al medio de exfoliación durante la aplicación de ultrasonidos de baja potencia en el baño de ultrasonidos descrito en la Sección 3.1.1.2.1 se determina empleando el método calorimétrico (Eq. 3.3). La medida se realiza sobre el blanco empleado en los ensayos de exfoliación, por lo que en primer lugar se toma un volumen determinado de ese blanco (0,2 l), se pesa, y se calcula su calor específico con la ley de mezclas, teniendo en cuenta su composición. El blanco se introduce en un recipiente plástico con una sonda de temperatura, y se coloca el montaje en el baño de ultrasonidos, que se hace funcionar durante 45 minutos de manera análoga a cómo se emplearía en un ensayo de exfoliación. Se anotan valores de la temperatura a cada minuto, de tal forma que, de la pendiente de la recta temperatura frente a tiempo se pueda calcular el valor de la potencia transmitida al medio de exfoliación durante la aplicación de este método.

El montaje para la determinación de la potencia acústica efectiva en el medio en este caso puede observarse en la Fig. 4.1.

La Tabla 4.1 recoge los valores de temperatura anotados a lo largo de 45 minutos de funcionamiento del baño de ultrasonidos. La representación de los datos para el cálculo de la potencia transmitida al medio se realiza hasta 25 y hasta 45 minutos, para considerar la propia influencia de la variación de la temperatura como parámetro en la potencia acústica realmente transmitida. De este modo, el cálculo se realiza tomando el valor promedio de la pendiente de las rectas de ajuste para 25 y 45 minutos.

Tabla 4.1- Datos de tiempo y temperatura. Método Calorimétrico. Baño de ultrasonidos.

Tiempo (s)	Temperatura (K)	Tiempo (s)	Temperatura (K)
0	296,35	1380	299,55
60	296,55	1440	299,55
120	296,75	1500	299,85
180	296,75	1560	299,85
240	296,95	1620	300,05
300	296,95	1680	300,15
360	297,15	1740	300,35
420	297,25	1800	300,35
480	297,25	1860	300,55
540	297,35	1920	300,75
600	297,55	1980	300,85
660	297,75	2040	301,15
720	297,85	2100	301,25
780	297,95	2160	301,25
840	298,05	2220	301,45
900	298,25	2280	301,65
960	298,45	2340	301,85
1020	298,45	2400	301,85
1080	298,65	2460	302,05
1140	298,85	2520	302,25
1200	299,05	2580	302,45
1260	299,05	2640	302,45
1320	299,25	2700	302,65

Los datos, como se puede comprobar en las Figuras Fig. 4.2 y Fig. 4.3, presentan una tendencia lineal, teniendo la pendiente de la recta de ajuste el valor de P/MC_P , por lo que la potencia acústica transmitida al medio de exfoliación (P) en este caso se calcula multiplicando el valor de la pendiente por el producto MC_P , donde M

es la masa de medio de exfoliación para este ensayo, y C_p es el calor específico de dicho medio.



Fig. 4.1- Determinación de la potencia acústica transmitida al medio de exfoliación para el baño de ultrasonidos utilizado en este trabajo.

Para el ensayo, cuyos datos se recogen en la Tabla 4.1, la masa del medio de exfoliación es de 191,84 g, y el calor específico C_p , calculado siguiendo la ley de mezclas, considerando el blanco como una mezcla de 85% de agua mili-Q y 15% de etanol, con un 2,6 mM de SDS disuelto, es de 3934,58 J/kg °C.

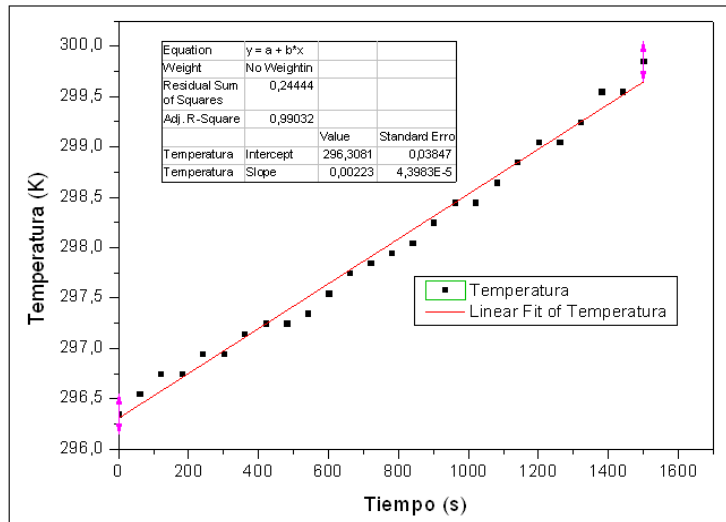


Fig. 4.2- Representación Temperatura frente a tiempo durante 25 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio en el baño de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00223.

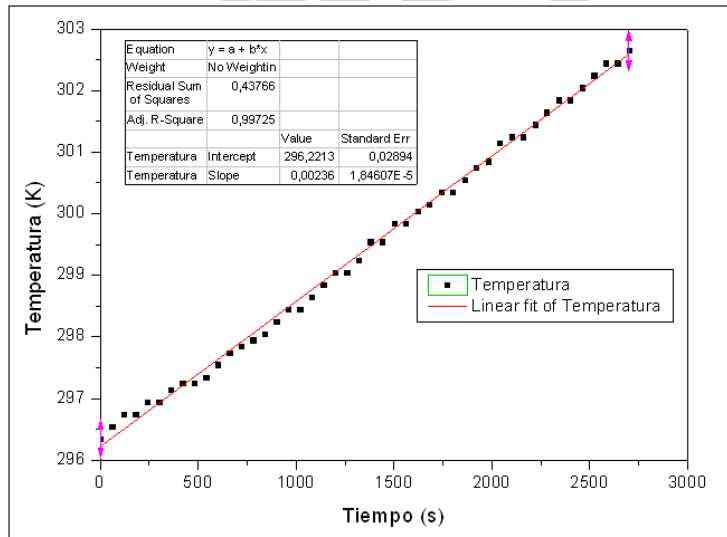


Fig. 4.3- Representación Temperatura frente a tiempo durante 45 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio en el baño de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00236.

Aplicando la ecuación Eq. 3.3 a los valores conocidos de las pendientes de las rectas de ajuste, puede determinarse que la potencia realmente transmitida al medio es:

$$P = \frac{dT}{dt} MC_P \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

$P_{25 \text{ minutos}} = 1,683 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,2 l, se tiene:
 $P_{25 \text{ minutos}} = 8,416 \text{ W/litro}$.

$P_{45 \text{ minutos}} = 1,781 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,2 l, se tiene:
 $P_{45 \text{ minutos}} = 8,907 \text{ W/litro}$.

Y, tomando el valor promedio: $P_{\text{baño ultrasonidos}} = 8,661 \text{ W/litro}$.

4.1.1.2- Concentración de FLG

Para la determinación de la concentración de FLG alcanzada a cada tiempo durante la aplicación de ultrasonidos de baja potencia en el baño de ultrasonidos como método de exfoliación, se sigue el procedimiento descrito en la Sección 3.1.1.2.1 de esta memoria.

Para calcular las concentraciones de nanoplaquetas de grafeno en cada muestra tomada con este método, empleando espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1), debe en primer lugar establecerse la relación adecuada entre absorbancia y concentración mediante la ley de Lambert-Beer (Eq. 3.19), para lo que es necesaria la determinación del coeficiente de extinción, ε , para este caso particular de exfoliación mediante ultrasonidos de baja potencia.

El coeficiente de extinción recoge dos términos diferenciados de pérdida de luz, a saber, la absorción (α) y la dispersión (σ) de luz cuando ésta atraviesa la muestra en un espectrofotómetro UV-Vis, de tal manera que $\varepsilon = \alpha + \sigma$. Mientras que la contribución por dispersión es generalmente mucho menor que el componente de absorción, el valor no es totalmente despreciable para los nanomateriales como el grafeno. Esto significa que los valores reportados en la literatura como α , en realidad están identificando al coeficiente de extinción, puesto que, de manera general, un espectrofotómetro determina la transmitancia de luz a través de una

muestra y la convierte a absorbancia. Sin embargo, se emplean indistintamente en este trabajo cualquiera de los dos coeficientes sin diferenciación, ya que en la práctica el valor del coeficiente de dispersión y los errores experimentales asociados con la medición del valor real del coeficiente de extinción son comparables, y por lo tanto los coeficientes de absorción y extinción medidos tienden a ser prácticamente idénticos [134].

Para la determinación del coeficiente de absorción, se toma un volumen conocido de suspensión de nanoplaquetas de grafeno tras 10 horas de exfoliación y se seca a 80 °C, calculándose la concentración de sólidos en la muestra (FLG y SDS) por pesada en balanza analítica. A continuación se realiza una termogravimetría sobre el residuo seco (Sección 3.1.2.3), de tal manera que se puede conocer la concentración real de FLG en la suspensión, descartando la contribución del SDS, que se elimina en el tratamiento térmico durante el análisis ATD-TGA. Conocida esa concentración (C), se realizan diluciones de la suspensión de partida, de tal manera que se establecen distintas concentraciones. Acto seguido se determina la absorbancia (A) de cada una de las muestras preparadas y, con la representación de los valores de A/l (siendo conocido el camino óptico $l = 1$ cm) frente a la concentración de FLG, el ajuste lineal de los datos permite determinar el valor del coeficiente de absorción, como la pendiente de la recta de ajuste, según lo indicado por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

Para la determinación del coeficiente de absorción, en este caso de exfoliación mediante ultrasonidos de baja potencia, los datos de concentración y absorbancia empleados se recogen en la Tabla 4.2. En la Fig. 4.4 puede verse el ATD-TGA realizado sobre el residuo seco de una muestra de suspensión obtenida con este método, que permite conocer la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la muestra.

Por secado de volúmenes conocidos (10 y 20 ml) y pesada en balanza analítica, se calcula una concentración del residuo seco de la suspensión de 0,1809 g/l.

El residuo seco se somete a ATD-TGA, y se comprueba la pérdida de peso en el rango de temperatura 200 °C – 450 °C, que coincide con la descomposición del SDS, de tal forma que se pueda conocer la concentración de FLG en la suspensión.

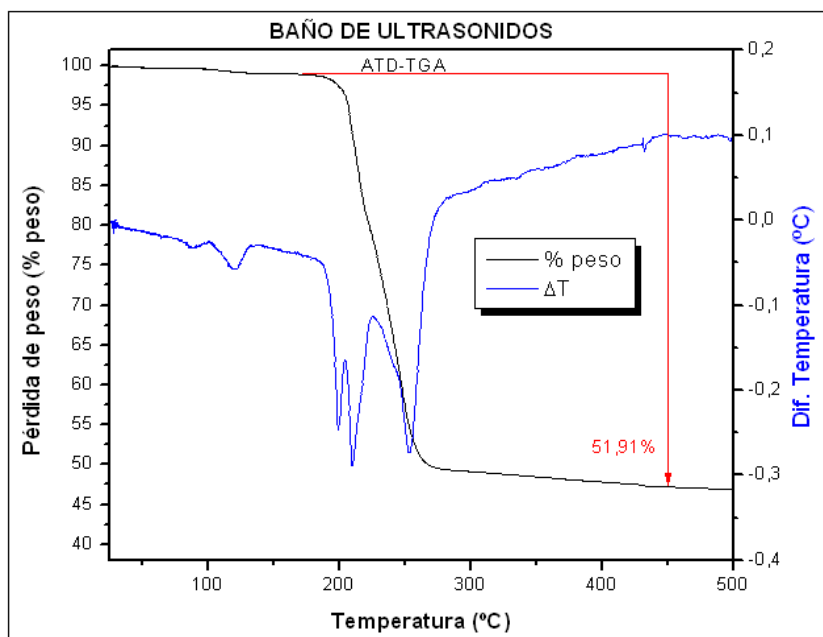


Fig. 4.4- ATD-TGA del residuo seco de una muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación en el baño de ultrasonidos. Puede observarse que existe una pérdida de peso del 51,91% en el rango de temperatura 200 °C – 450 °C, lo que permite determinar la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión.

De esta manera, si hay una pérdida del 51,91% de la masa del residuo seco, puede deducirse que la concentración de FLG en la suspensión analizada es de:

$$C_{FLG} = 0,1809 \cdot (1 - 0,5191) = 0,0870 \text{ g/l}$$

Y realizadas las diluciones del 75%, 50% y 25%, de la suspensión de FLG cuya concentración es ahora conocida, se obtienen las siguientes medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 4.2- Datos de concentración y absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción de las suspensiones de FLG producidas con el baño de ultrasonidos

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Absorbancia</i>
10 horas de exfoliación (C10)	0,0870	1,2702
0,75-C10	0,0653	0,9702
0,5-C10	0,0435	0,6573
0,25-C10	0,0218	0,2925
Blanco	0	0,0338

El valor de absorbancia del blanco se resta a los valores de absorbancia de cada muestra, y considerando un valor del camino óptico “ l ” de 1 cm, se construye la Fig. 4.5, gracias a la que se puede obtener el valor del coeficiente de absorción para este método:

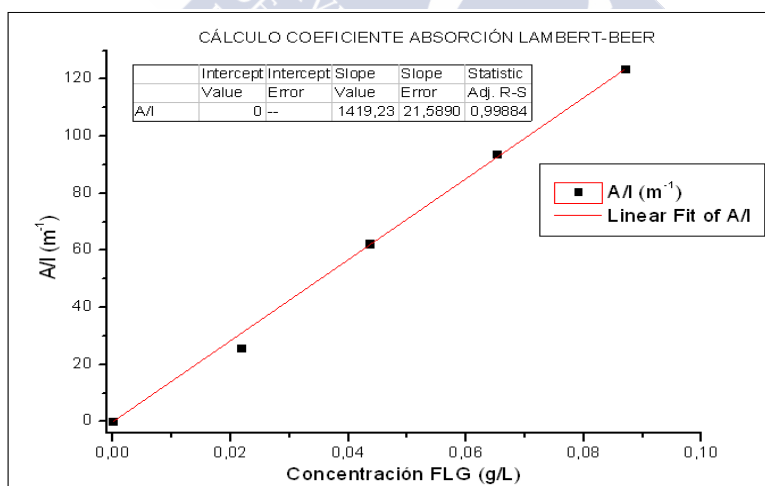


Fig. 4.5- Obtención del coeficiente de absorción de las nanoplaquetas de grafeno para la exfoliación mediante baño de ultrasonidos. Puede comprobarse, a partir de la pendiente de la recta de ajuste para la ley de Lambert-Beer, que el coeficiente toma en este caso el valor de $\alpha = 1419,2 \text{ l/g}\cdot\text{m}$.

Una vez determinado el coeficiente de absorción ($\alpha = 1419,2$ l/g·m), puede conocerse la concentración de cualquier muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación en este baño de ultrasonidos, simplemente midiendo su absorbancia. De esta manera, se mide la absorbancia de muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación, y se calcula su concentración aplicando la ley de Lambert-Beer (Tabla 4.3). En todos los casos se considera la absorbancia medida sobre el blanco (medio de exfoliación), y su valor se corrige en todas la muestras. Se trabaja, para evitar saturar el detector del espectrofotómetro, con un determinado nivel de dilución, que se indica para cada muestra, por lo que este factor debe considerarse también para el cálculo de la concentración a partir de las medidas de absorbancia. La representación concentración de FLG frente a tiempo para este método de exfoliación se presenta en la Fig. 4.6.

Tabla 4.3- Datos de absorbancia y concentración calculada para las muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación en el baño de ultrasonidos.

Muestra a Tiempo (h)	Dilución	Absorbancia	Absorbancia corregida	Concentración (g/l)
Blanco	1:3	0,0338	0	0
0,25 h	1:3	0,0410	0,0072	0,0020
0,5 h	1:3	0,0815	0,0477	0,0134
1 h	1:3	0,0910	0,0572	0,0161
2 h	1:3	0,1288	0,0950	0,0268
4 h	1:3	0,1884	0,1546	0,0436
6 h	1:3	0,2200	0,1862	0,0525
10 h	1:3	0,3535	0,3197	0,0901
14 h	1:3	0,5500	0,5162	0,1455

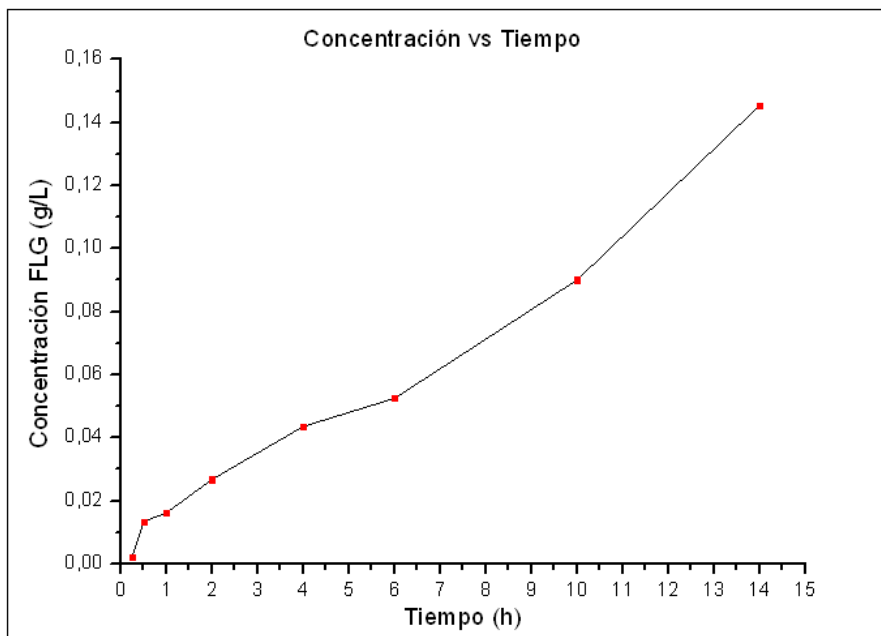


Fig. 4.6- Representación Concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación en el baño de ultrasonidos.

Puede observarse en la Tabla 4.3 y en la Fig. 4.6 que la máxima concentración de nanoplaquetas de grafeno, alcanzada tras 14 horas de exfoliación, es de 0,145 g/l. Dividiendo cada concentración por el tiempo necesario en alcanzarla, y tomando el valor promedio para el ensayo, se obtiene que el baño de ultrasonidos produce 0,01294 g/l·h de nanoplaquetas de grafeno.

Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan sobre muestras de 10 ml, puede calcularse la tasa de producción de FLG (“Production Rate”, P_R) con este método de exfoliación a cada tiempo de muestreo, así como el valor medio, según:

$$P_R = \frac{C_{FLG} \cdot V}{t} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

Donde: C_{FLG} es la concentración de nanoplaquetas de grafeno, V es el volumen de medio de exfoliación y t es el tiempo de exfoliación.

Conocida la concentración inicial de grafito a exfoliar, que para todos los ensayos realizados en este trabajo es de 100 g/l, se puede calcular también el rendimiento de la exfoliación, entendido como el porcentaje de grafito que se ha exfoliado a nanoplaquetas de grafeno.

Los resultados de la tasa de producción de FLG y el rendimiento para el baño de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.4 y en la Fig. 4.7. En la Tabla 4.4 se recoge también el valor promedio de ambos parámetros para todo el ensayo, que presentará importancia a la hora de comparar de forma global los distintos métodos empleados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.4- Tasa de producción y rendimiento de FLG en el baño de ultrasonidos en el ensayo realizado a cada tiempo de exfoliación y valor medio para todo el ensayo.

<i>Muestra</i>	<i>Tasa de Producción (mg/h)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
0,25 h	0,0812	0,0020
0,5 h	0,2689	0,0134
1 h	0,1612	0,0161
2 h	0,1339	0,0268
4 h	0,1089	0,0436
6 h	0,0875	0,0525
10 h	0,0901	0,0901
14 h	0,1039	0,1455
PROMEDIO	0,1294	0,0487

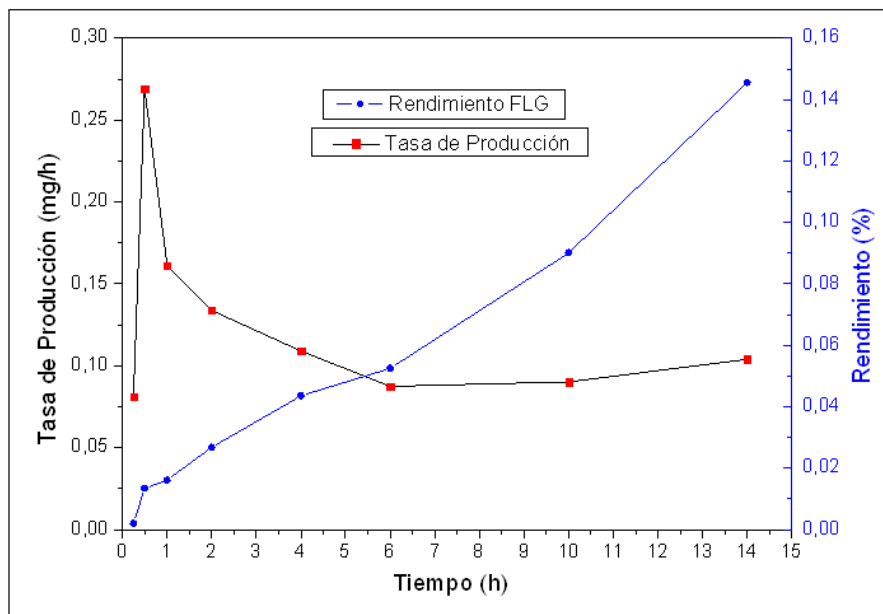


Fig. 4.7- Tasa de producción y rendimiento de la exfoliación de grafito a FLG en el baño de ultrasonidos empleado en este trabajo.

A la vista de la Fig. 4.7 puede comprobarse que, para el caso de la exfoliación en el baño de ultrasonidos, la mayor tasa de producción se obtiene tras una hora, y la tendencia es a partir de ese momento decreciente hasta 6 horas, estabilizándose posteriormente. Por su parte, el rendimiento de exfoliación de grafito, que por utilizar concentraciones iniciales de 100 g/l de grafito, coincide en valores numéricos con la concentración de nanoplaquetas de grafeno a cada tiempo de muestreo, aumenta, como era de esperar, al aumentar el tiempo de aplicación de los ultrasonidos. La tendencia de ambas curvas sugiere que, a la hora de elegir un tiempo de exfoliación en este caso, debe establecerse un compromiso entre la cantidad de suspensión de FLG que se puede obtener en un tiempo determinado, y la concentración de nanoplaquetas que se puede alcanzar en ese tiempo en concreto. En el caso particular del baño de ultrasonidos, se requieren tiempos largos de exfoliación para que el rendimiento sea aceptable, lo que conlleva tasas de producción bajas.

Considerando el cálculo realizado de la potencia transmitida al medio por el baño de ultrasonidos (8,661 W/l), puede obtenerse la producción de FLG en función de la potencia empleada en la exfoliación. El valor máximo para la mayor concentración obtenida de nanoplaquetas de grafeno en este caso es de 0,0168 g/W, y el valor promedio para todo el ensayo es de 0,0056 g/W. Atendiendo a la energía aplicada durante cada tiempo de exfoliación, que indica el rendimiento energético del proceso, debe considerarse el tiempo al que se somete a la potencia del baño de ultrasonidos cada muestra, y la concentración que se alcanza a cada tiempo. Cabe destacar que la mayor eficiencia energética no siempre supondrá un tiempo de exfoliación más deseable, pues debe considerarse también el rendimiento de producción de FLG, para evitar que aún teniendo rendimientos energéticos más favorables, se presenten situaciones en las que se obtienen cantidades excesivamente bajas de nanoplaquetas en suspensión. Los resultados del análisis de rendimiento energético del baño de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.5. Los valores promedios recogidos en esta Tabla se emplearán como método de comparación global de los rendimientos energéticos de todos los métodos de exfoliación aplicados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.5- Energía aplicada para la exfoliación de grafito para cada muestra, y rendimiento energético de la producción de FLG en el baño de ultrasonidos.

<i>Muestra</i>	<i>Energía aplicada (kJ)</i>	<i>Rendimiento energético (mg/kJ·l)</i>
0,25 h	7,7949	0,2603
0,5 h	15,5898	0,8624
1 h	31,1796	0,5171
2 h	62,3592	0,4294
4 h	124,7184	0,3494
6 h	187,0776	0,2805
10 h	311,7960	0,2890
14 h	436,5144	0,3333
PROMEDIO	147,1287	0,4152

Además de todos los valores de concentración y rendimientos mencionados anteriormente, puede comprobarse en la Fig 4.8 que la

estabilidad de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno es muy elevada, e incluso después de un año de almacenamiento, la reaglomeración y deposición de FLG es mínima.

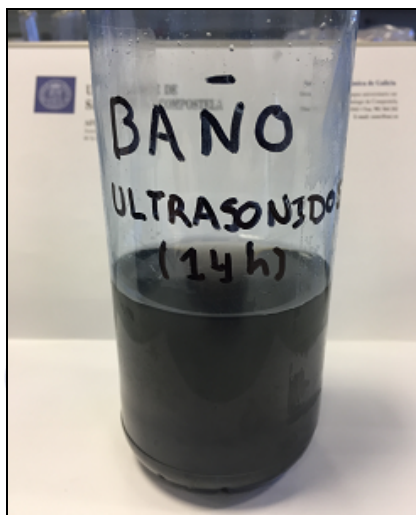


Fig. 4.8- Suspensión de nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso con presencia de surfactante, obtenida tras 14 horas de exfoliación de grafito en baño de ultrasonidos. La suspensión se almacenó durante un año para comprobar su estabilidad.

4.1.1.3- Calidad del FLG

Para determinar la calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito en el baño de ultrasonidos, se aplican las técnicas de espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2), espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1) y microscopía electrónica de transmisión (Sección 3.1.5.3).

La calidad del FLG obtenido en cada caso se determina en base a su grosor, es decir, el tamaño del apilamiento de monocapas de grafeno que forman la nanoplaqueta, a la longitud media de nanoplaqueta y al tipo y cantidad de defectos presentes en la estructura del grafeno. Teniendo en cuenta que en todos los ensayos realizados en este trabajo se parte del mismo rango de tamaño de partícula del grafito, se busca como optimización de la calidad que el FLG producido presente el menor espesor (menor número de monocapas de

grafeno por nanoplaqueta), la mayor longitud media y el menor número de defectos, evitando la presencia de defectos basales en el plano de átomos de carbono. Todos estos valores se pueden estimar a partir de la información recogida en el espectro Raman de muestras depositadas de suspensión de nanoplaquetas de grafeno.

Una vez que se han determinado los parámetros de calidad de las nanoplaquetas de grafeno, se realiza una comprobación del nivel de exfoliación alcanzado y del aspecto que presenta el FLG depositado a partir de la suspensión. Para ello, se analiza el difractograma del residuo seco de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno, comprobando la presencia e intensidad del característico pico grafitico (002), y se realiza un estudio de microscopía TEM de gotas depositadas de la suspensión de FLG, para comprobar el nivel de agregación, las características superficiales e incluso el número de monocapas de grafeno distinguibles en algunas nanoplaquetas.

4.1.1.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG

Siguiendo el procedimiento para la obtención de espectros Raman de muestras de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, descrito en la Sección 3.1.2.2 de este trabajo, se obtuvo el espectro para las suspensiones de FLG obtenidas tras 14 h de exfoliación en el baño de ultrasonidos. El promedio de 10 medidas se recoge en la Fig. 4.9:

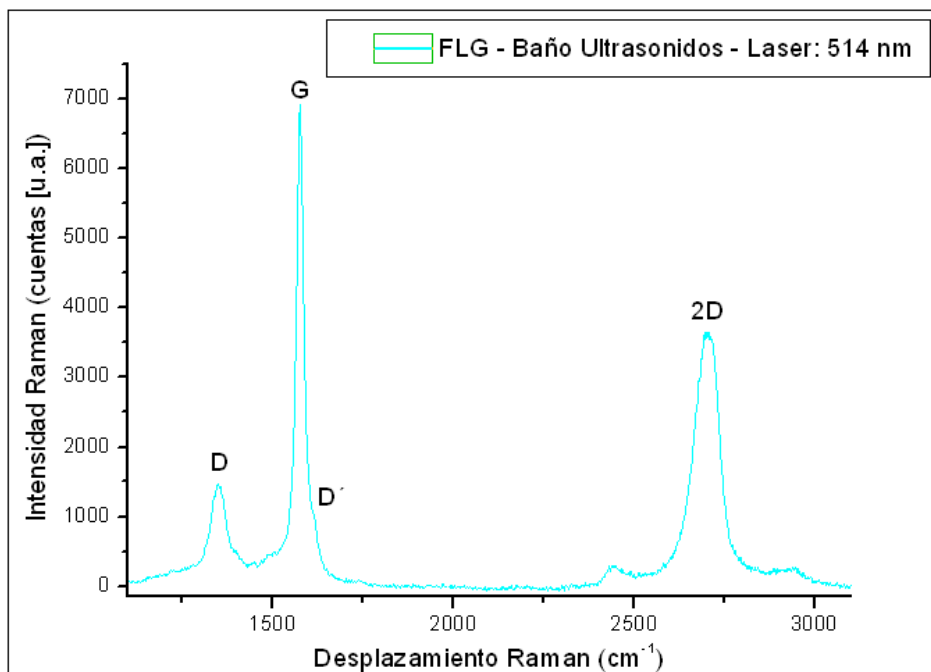


Fig. 4.9- Espectro Raman del FLG obtenido por exfoliación en el baño de ultrasonidos. Pueden apreciarse las bandas características D, G y 2D, así como un hombro en la banda G, identificado habitualmente como banda D' y relacionado con el tipo de defectos presentes en las nanoplaquetas de grafeno.

Puede observarse que las nanoplaquetas de grafeno presentan un espectro característico, similar al de los materiales grafiticos (Sección 3.2.1), con tres bandas claramente distinguibles, las bandas D, G y 2D y un rasgo propio de los espectros de FLG, la banda D'.

En primer lugar, el análisis del espectro Raman puede indicar si el método de exfoliación aplicado ha inducido defectos en el plano basal de la red de grafeno, o si por el contrario el aumento de desorden y nivel de defectos en la estructura puede explicarse con la introducción lógica de nuevos bordes según las nanoplaquetas se van rompiendo y separando durante el proceso. Esta deducción está fundamentada en el trabajo del grupo de Coleman [33], que amplía los resultados reportados por Eckmann y colaboradores [154]. Estos trabajos permitieron demostrar que la naturaleza de los defectos presentes en una estructura tipo grafeno puede inferirse en el espectro Raman a

partir del ratio de intensidades de la banda D y otra banda, denominada D', relacionada con la presencia de defectos y que aparece como un hombro detectable en el lado derecho (de mayor desplazamiento Raman) de la banda G. Calculando el ratio de intensidades $I_D/I_{D'}$, puede identificarse la naturaleza de los defectos presentes, con defectos de borde caracterizados por un ratio $I_D/I_{D'} \sim 3 - 4,5$, mientras defectos por vacancias en el plano basal dan lugar a un ratio $I_D/I_{D'} \sim 7$ y defectos de tipo sp^3 producen valores del ratio $I_D/I_{D'} \sim 14$.

En el caso del baño de ultrasonidos como técnica de exfoliación, atendiendo a los datos del espectro Raman, se obtiene un valor del ratio $I_D/I_{D'}$ de 2,52, por lo que puede asegurarse la ausencia significativa de defectos basales o de tipo sp^3 en la red de átomos de carbono.

El ratio entre las intensidades de la banda asociada a la presencia de defectos en la estructura (banda D) y la banda G, ampliamente utilizado para valorar el nivel de desorden en estructuras tipo grafeno [41], [43], se calcula a partir de los datos de la espectroscopía Raman y tiene un valor de $I_D/I_G = 0,26$.

Las nanoplaquetas de grafeno que se encuentran virtualmente libres de defectos en el plano basal presentan una relación aproximada entre su ratio I_D/I_G y el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas ($\langle L \rangle$), según la Ecuación Eq. 4.2:

$$\left(\frac{I_D}{I_G} \right)_{FLG} \approx \left(\frac{I_D}{I_G} \right)_{GRAFITO} + \frac{k}{\langle L \rangle} \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

Donde: k es un parámetro que toma, para este caso, un valor de 0,17 [155].

Gracias a la Eq. 4.2 puede estimarse, a partir de la información dada por los espectros Raman del FLG y del grafito de partida empleado (Sección 3.2.1), el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas. Para este caso de exfoliación en el baño de ultrasonidos, el valor obtenido es $\langle L \rangle \approx 0,797 \mu\text{m}$.

Para la determinación del grosor promedio de las nanoplaquetas, entendido como el número de monocapas de grafeno apiladas que conforman el FLG, se recurre al uso de dos métodos basados en el análisis del espectro Raman de las nanoplaquetas de grafeno y el grafito de partida, con especial atención a la banda 2D. En primer lugar, una estimación general del grado de exfoliación y el número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta se obtiene simplemente calculando el ratio de intensidades de las bandas 2D y G del FLG. Si bien este método es especialmente útil para diferenciar mono- y bicapas de grafeno, debido a la marcada variación del ratio I_{2D}/I_G en estos casos con respecto al resto de grosores de FLG, puede servir para tener una estimación del rango de monocapas que se presentan en las nanoplaquetas para apilamientos entre 3 y 10 monocapas. Valores del ratio $I_{2D}/I_G \sim 0,40 - 0,70$ se relacionan con grosores de entre 3 y 8 monocapas de grafeno por nanoplaqueta [156]. En el caso de exfoliación en el baño de ultrasonidos, se tiene un valor del ratio $I_{2D}/I_G = 0,51$, por lo que se tendrán apilamientos en el rango de 4 a 6 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

A fin de confirmar este rango, y obtener un valor más preciso del grosor del FLG, se emplea un parámetro (M) reportado por el grupo de Coleman [33], basado en el hecho de que el grosor de las nanoplaquetas de grafeno se puede inferir a partir de la forma y posición de la banda 2D del espectro Raman [157]. Este parámetro métrico M recoge el ratio de dos intensidades Raman del FLG en la zona de su banda 2D, pero no medidas en los picos máximos del espectro de las nanoplaquetas, sino en el valor de desplazamiento Raman del pico de la banda 2D del grafito de partida empleado, y en el desplazamiento Raman del hombro de baja energía de la banda 2D del grafito de partida (Fig. 4.10). Como el valor de este último desplazamiento Raman puede ser difícil de identificar, se generaliza tomándolo 30 cm^{-1} antes del valor de desplazamiento Raman del pico 2D, como $\omega_{\text{hombro, Grafito}} = \omega_{\text{pico, Grafito}} - 30 \text{ cm}^{-1}$.

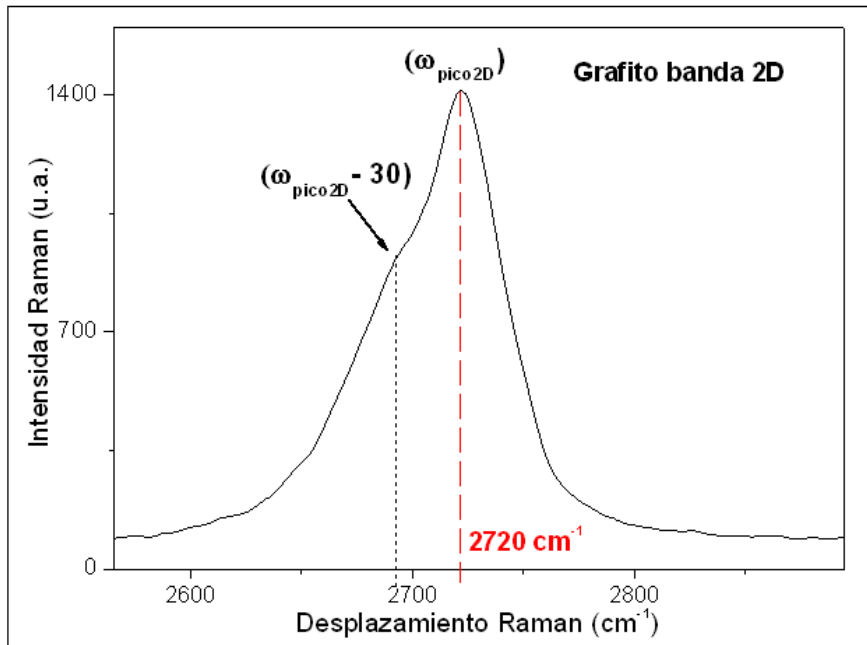


Fig. 4.10- Banda 2D del espectro Raman del grafito de partida empleado en este trabajo. Pueden identificarse claramente los valores de desplazamiento Raman del pico 2D (2720 cm^{-1}) y del hombro de baja energía de la propia banda 2D, que se encuentra localizado a casi exactamente 30 cm^{-1} de distancia en desplazamiento Raman.

Para normalizar el parámetro M , se divide el ratio de intensidades descrito anteriormente para el FLG por el propio del grafito de partida, de tal forma que se tiene:

$$M = \frac{I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{FLG}(\omega_{hombro, Grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{Grafito}(\omega_{hombro, Grafito})} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Donde: $I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medido en el desplazamiento Raman indicado por el pico 2D del espectro del grafito de partida empleado, $I_{FLG}(\omega_{hombro, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medida en el desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D del espectro del grafito de partida, e $I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito})$ e $I_{Grafito}(\omega_{hombro, Grafito})$ son las intensidades del

espectro Raman medidas en el pico 2D y en un desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D.

Una vez que se determina el parámetro M para una muestra de nanoplaquetas de grafeno, el número de monocapas de grafeno en el FLG (N_G) se puede determinar aproximadamente aplicando la Ecuación Eq. 4.4:

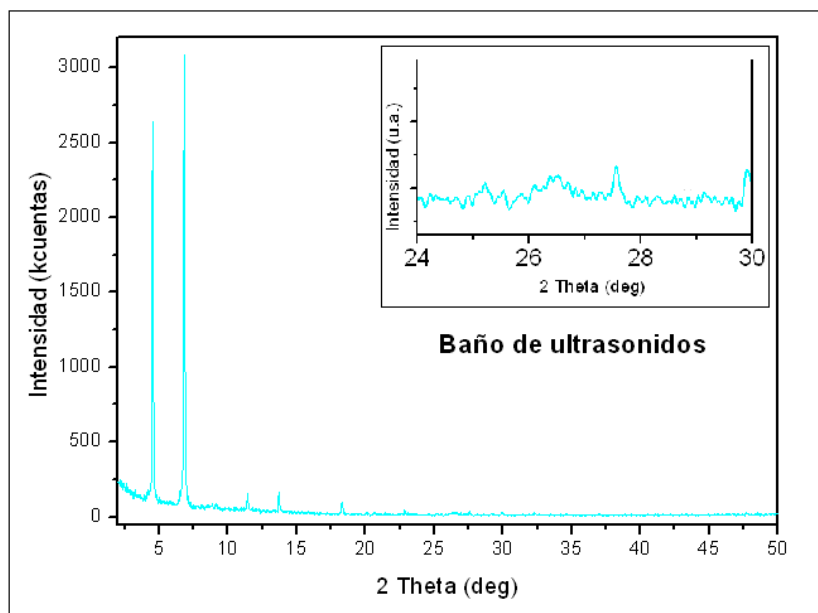
$$N_G = 10^{0.84 \cdot M + 0.45 \cdot M^2} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

De esta forma, tomando los datos del espectro Raman promedio para la aplicación del baño de ultrasonidos como método de exfoliación, y con las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor del parámetro $M = 0,582$, lo que resulta en un valor aproximado de $N_G = 4$ monocapas de grafeno por nanoplaqueta, un valor que confirma el rango estimado por el ratio I_{2D}/I_G .

4.1.1.3.2- Análisis del difractograma de rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado

Atendiendo a los resultados dados por el análisis Raman de las nanoplaquetas obtenidas por exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante aplicando ultrasonidos de baja potencia en un baño de ultrasonidos, parece evidente que se ha conseguido un buen nivel de exfoliación, ya que el grosor medio del FLG es de aproximadamente 4 monocapas por nanoplaqueta. Una forma de comprobar ese nivel de exfoliación pasa por realizar una espectroscopía de difracción de rayos X al residuo seco de la suspensión, y comprobar si ha disminuido significativamente la intensidad del pico grafitico (002) a $26,54^\circ$. La ausencia de una ordenación clara en los apilamientos de monocapas de grafeno irá acompañada de la desaparición de ese pico. Efectivamente, en la Fig. 4.11 puede comprobarse que la intensidad del pico grafitico (002) es mínima, y puede suponerse por lo tanto que existe una ausencia casi total de reagregación, lo que indica que la suspensión producida con este método es estable. Los picos claramente visibles a $\sim 4,52^\circ$ y $6,82^\circ$

se corresponden con la intercalación del SDS entre las capas de FLG [158]. Esta intercalación se ve favorecida por el control de la tensión superficial en el medio debido a la presencia de etanol, y la estabilización de las nanoplaquetas, asistida por el surfactante evita que exista una reagregación masiva, lo que resulta en la intensidad mínima mencionada del pico grafítico (002) en muestras depositadas gota a gota de la suspensión obtenida por exfoliación en baño de ultrasonidos.



4.1.1.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM

Para finalizar el análisis de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación en baño de ultrasonidos, y una vez conocidas sus dimensiones medias y su nivel y tipo de defectos, se realiza un estudio de la morfología de las mismas en base a

micrografías tomadas en el microscopio HR-TEM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.5.3.

Ejemplos de micrografías realizadas sobre gotas depositadas de la suspensión pueden observarse en la Fig. 4.12. Se observa cierto nivel de reagregación en las muestras (Fig. 4.12c)), debido a la naturaleza del proceso de deposición y al lavado de la mayor cantidad posible de surfactante presente. No obstante, pueden identificarse nanoplaquetas de grafeno con total claridad, algunas de las cuales presentan una tendencia a doblarse y replegarse sobre sí mismas (Fig. 4.12a) y Fig. 4.12b))

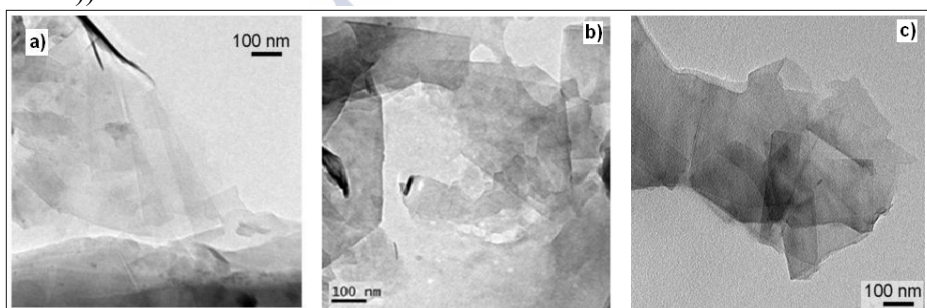


Fig. 4.12- Micrografías HR-TEM de muestras de nanoplaquetas de grafeno depositadas a partir de suspensiones obtenidas por exfoliación de grafito en baño de ultrasonidos.

En la Tabla 4.6 se presentan, a modo de resumen, los principales parámetros determinados, en los apartados anteriores, para las suspensiones de FLG obtenidas por exfoliación en baño de ultrasonidos:

Tabla 4.6- Principales parámetros determinados para las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito en baño de ultrasonidos

Parámetro	Valor
Potencia acústica transmitida	8,661 W/litro
Coeficiente de absorción, α	1419,2 l/g·m
Concentración máxima de FLG (14 horas)	0,145 g/l
Tasa de producción (P_R) media	0,1294 mg/h
Rendimiento FLG promedio	0,0487%
Producción FLG por W aplicado	0,0056 g/W
Rendimiento energético promedio	0,4152 mg/kJ·l
Ratio $I_D/I_{D'}$	2,52
Ratio I_D/I_G	0,26
$\langle L \rangle$	0,797 μm
Parámetro métrico M	0,582
N_G	4

4.1.2- ULTRASONICACIÓN DE ALTA POTENCIA: SONDA DE ULTRASONIDOS

4.1.2.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación

La potencia que se transmite realmente al medio de exfoliación durante la aplicación de ultrasonidos de alta potencia con la sonda de ultrasonidos descrita en la Sección 3.1.1.2.2 se determina empleando el método calorimétrico (Eq. 3.3). La medida se realiza sobre el blanco empleado en los ensayos de exfoliación, por lo que en primer lugar se toma un volumen determinado de ese blanco (0,5 l), se pesa, y se calcula su calor específico con la ley de mezclas, teniendo en cuenta su composición. El blanco se introduce en un vaso de precipitados de vidrio en el que se coloca una sonda de temperatura y el dedo de ultrasonidos empleado en la producción de suspensiones de FLG, y que se hace funcionar durante 45 minutos de manera análoga a cómo se emplearía en un ensayo de exfoliación. Se anotan valores de la temperatura a cada minuto, de tal forma que, de la pendiente de la recta Temperatura frente a tiempo se pueda calcular el valor de la potencia transmitida al medio de exfoliación durante la aplicación de este método.

El montaje para la determinación de la potencia acústica efectiva en el medio en este caso puede observarse en la Fig. 4.13.

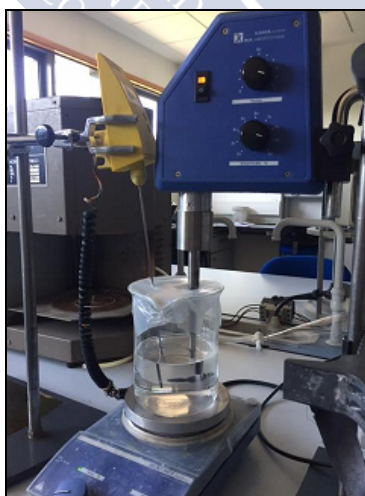


Fig. 4.13- Montaje para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio de exfoliación con la sonda de ultrasonidos empleada en este trabajo.

La Tabla 4.7 recoge los valores de temperatura anotados a lo largo de 45 minutos de funcionamiento de la sonda de ultrasonidos. La representación de los datos para el cálculo de la potencia transmitida al medio se realiza para 5, 15, 25 y 45 minutos, para considerar la propia influencia de la variación de la temperatura como parámetro en la potencia acústica realmente transmitida. Debido a la mayor potencia entregada por la sonda de ultrasonidos en comparación con el baño de ultrasonidos de baja potencia, la temperatura en el medio varía de manera más notable, por lo que se hace necesario considerar más datos a la hora de tomar un valor promedio de la potencia. De este modo, el cálculo se realiza tomando el valor promedio de la pendiente de las rectas de ajuste para los datos a 5, 15, 25 y 45 minutos.

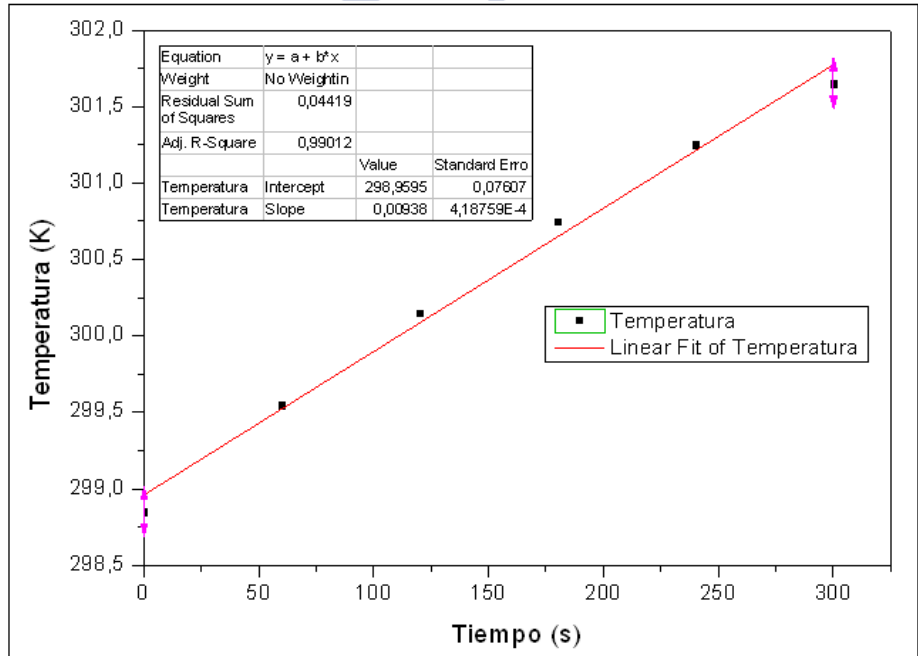


Fig. 4.14- Representación Temperatura frente a tiempo durante 5 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio con la sonda de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00938.

Tabla 4.7- Datos de tiempo y temperatura. Método Calorimétrico. Sonda de ultrasonidos.

<i>Tiempo (s)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Tiempo (s)</i>	<i>Temperatura (K)</i>
0	298,85	1380	309,35
60	299,55	1440	309,55
120	300,15	1500	310,05
180	300,75	1560	310,35
240	301,25	1620	310,75
300	301,65	1680	311,25
360	302,25	1740	311,55
420	302,65	1800	311,95
480	303,15	1860	312,35
540	303,55	1920	312,55
600	304,05	1980	313,15
660	304,55	2040	313,45
720	304,85	2100	313,85
780	305,45	2160	314,05
840	305,65	2220	314,45
900	306,15	2280	314,85
960	306,45	2340	315,25
1020	306,95	2400	315,55
1080	307,25	2460	315,85
1140	307,65	2520	316,15
1200	308,15	2580	316,35
1260	308,55	2640	316,65
1320	308,95	2700	317,05

Los datos, como se puede comprobar en las Figuras Fig. 4.14 a Fig. 4.17, presentan una tendencia lineal, teniendo la pendiente de la recta de ajuste el valor de P/MC_P , por lo que la potencia acústica realmente transmitida al medio de exfoliación (P) en este caso se calcula multiplicando el valor de la pendiente por el producto MC_P ,

donde M es la masa de medio de exfoliación para este ensayo, y C_P es el calor específico de dicho medio.

Para el ensayo, cuyos datos se recogen en la Tabla 4.7, la masa de medio de exfoliación es de 485,00 g, y el calor específico C_P , calculado siguiendo la ley de mezclas, considerando el blanco como una mezcla de 85% de agua mili-Q y 15% de etanol, con un 2,6 mM de SDS disuelto, es de 3934,58 J/kg °C.

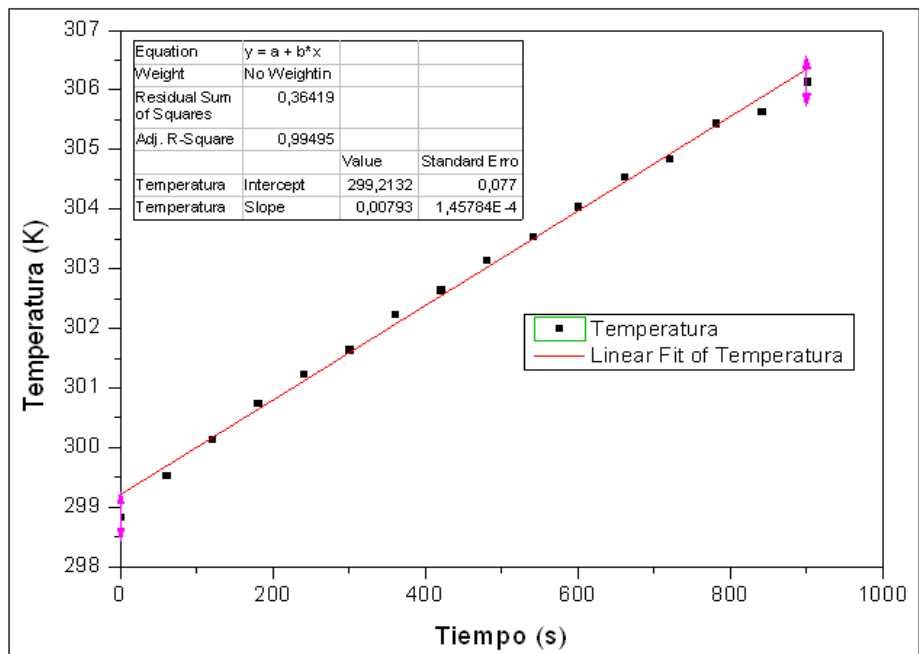


Fig. 4.15- Representación Temperatura frente a tiempo durante 15 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio con la sonda de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00793.

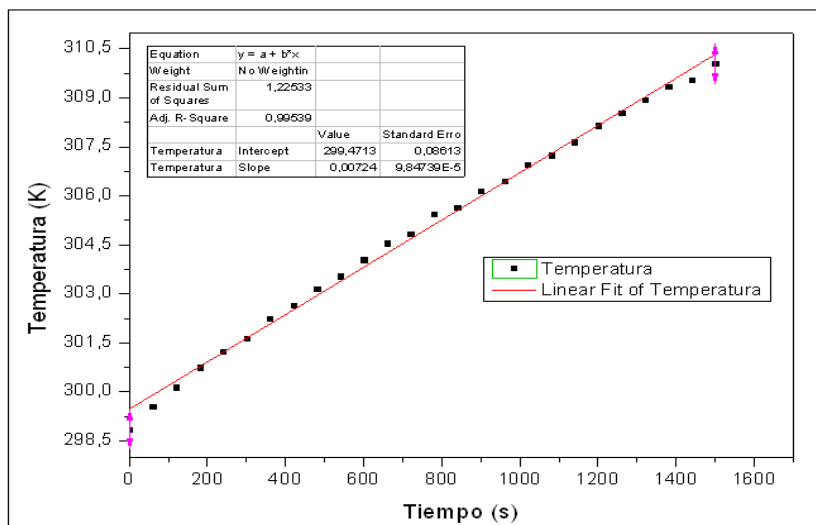


Fig. 4.16- Representación Temperatura frente a tiempo durante 25 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio con la sonda de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00724.

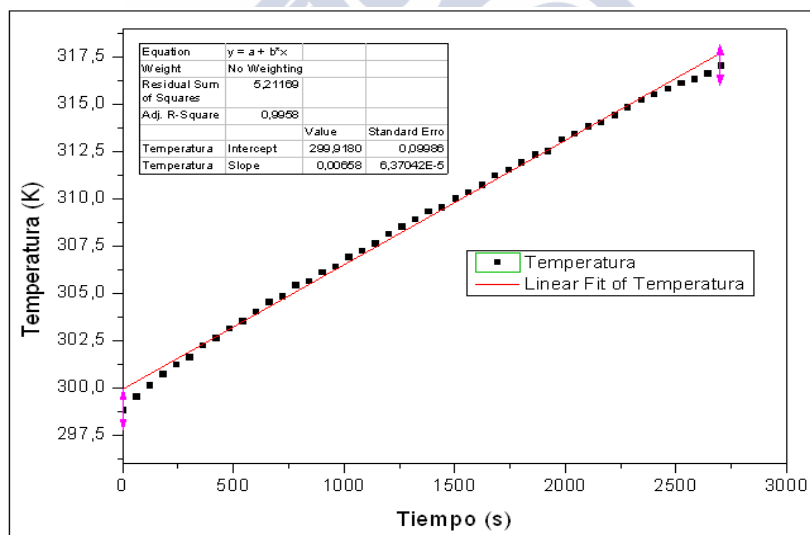


Fig. 4.17- Representación Temperatura frente a tiempo durante 45 minutos para la determinación de la potencia acústica transmitida al medio con la sonda de ultrasonidos, con el ajuste lineal de los datos. Puede observarse que la pendiente tiene un valor de 0,00658.

Aplicando la ecuación Eq. 3.3 a los valores conocidos de las pendientes de las rectas de ajuste, puede determinarse que la potencia realmente transmitida al medio es:

$$P = \frac{dT}{dt} MC_P \quad \text{Eq. 3.3]}$$

$P_{5 \text{ minutos}} = 17,890 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,5 l, se tiene: $P_{5 \text{ minutos}} = 35,799 \text{ W/litro}$.

$P_{15 \text{ minutos}} = 15,133 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,5 l, se tiene: $P_{15 \text{ minutos}} = 30,265 \text{ W/litro}$.

$P_{25 \text{ minutos}} = 13,816 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,5 l, se tiene: $P_{25 \text{ minutos}} = 27,631 \text{ W/litro}$.

$P_{45 \text{ minutos}} = 12,556 \text{ W}$. Como el ensayo se realiza con 0,5 l, se tiene: $P_{45 \text{ minutos}} = 25,113 \text{ W/litro}$.

Y, tomando el valor promedio: $P_{\text{sonda ultrasonidos}} = 29,702 \text{ W/litro}$.

4.1.2.2- Concentración de FLG

Para la determinación de la concentración de FLG alcanzada a cada tiempo durante la aplicación de ultrasonidos de alta potencia con la sonda de ultrasonidos como método de exfoliación, se sigue el procedimiento descrito en la Sección 3.1.1.2.2 de esta memoria.

Para calcular las concentraciones de nanoplaquetas de grafeno en cada muestra tomada con este método con el empleo de espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1), debe en primer lugar establecerse la relación adecuada entre absorbancia y concentración mediante la ley de Lambert-Beer (Eq. 3.19), para lo que es necesaria la determinación del coeficiente de extinción ε para este caso particular de exfoliación mediante sonda de ultrasonidos y que, como se ha indicado en la Sección 4.1.1.1 de este Capítulo, es a efectos prácticos asimilable al coeficiente de absorción α .

En la determinación del coeficiente de absorción, se toma un volumen conocido de suspensión de nanoplaquetas de grafeno tras 4

horas de exfoliación y se seca a 80 °C, calculándose la concentración de sólidos en la muestra (FLG y SDS) por pesada en balanza analítica. A continuación se realiza una termogravimetría sobre el residuo seco (Sección 3.1.2.3), de tal manera que se puede conocer la concentración real de FLG en la suspensión, descartando la contribución del SDS, que se elimina en el tratamiento térmico durante el análisis ATD-TGA. Conocida esa concentración (C), se realizan diluciones de la suspensión de partida, de tal manera que se establecen distintas concentraciones. Para evitar la saturación del detector del espectrofotómetro, todas las muestras preparadas cuentan con una dilución inicial 1:9, es decir, las concentraciones son 10 veces menores que las originales, y como las absorbancias también se ven modificadas en esa proporción, podrá calcularse directamente el coeficiente de absorción. Acto seguido se determina la absorbancia (A) de cada una de las muestras preparadas y, con la representación de los valores de A/l (siendo conocido el camino óptico $l = 1$ cm) frente a la concentración de FLG, el ajuste lineal de los datos permite determinar el valor del coeficiente de absorción, como la pendiente de la recta de ajuste, según lo indicado por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

En este caso de exfoliación mediante sonda de ultrasonidos, los datos de concentración y absorbancia empleados se recogen en la Tabla 4.8. En la Fig. 4.18 puede verse el ATD-TGA realizado sobre el residuo seco de una muestra de suspensión obtenida con este método, que permite conocer la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la muestra.

Por secado de volúmenes conocidos (10 y 20 ml) y pesada en balanza analítica, se calcula una concentración del residuo seco de la suspensión de 0,7511 g/l.

El residuo seco se somete a ATD-TGA, y se comprueba la pérdida de peso en el rango de temperatura 200 °C – 450 °C, que coincide con la descomposición del SDS, de tal forma que se pueda conocer la concentración de FLG en la suspensión.

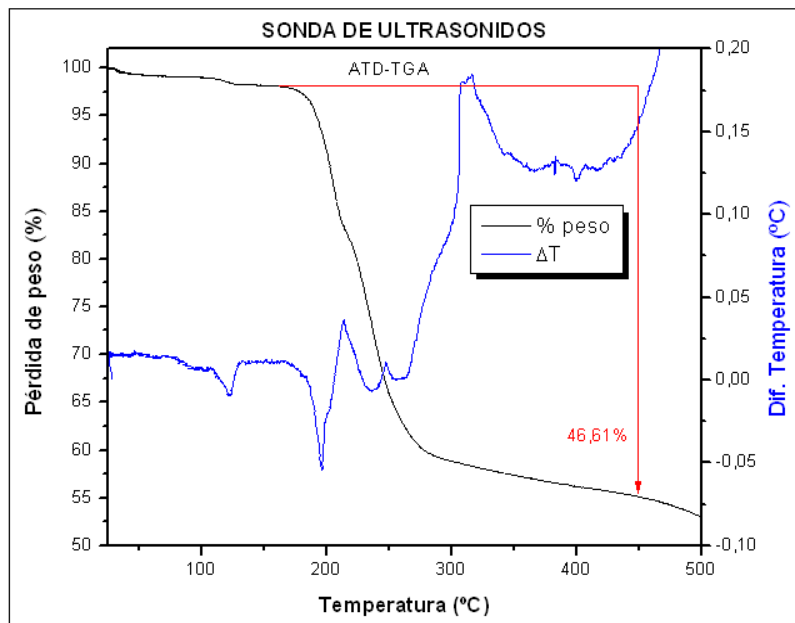


Fig. 4.18- ATD-TGA del residuo seco de una muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con la sonda de ultrasonidos. Puede observarse que existe una pérdida de peso del 46,61% en el rango de temperatura 200 °C – 450 °C, lo que permite determinar la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión.

De esta manera, si hay una pérdida del 46,61% de la masa del residuo seco, puede deducirse que la concentración de FLG en la suspensión analizada es de:

$$C_{FLG} = 0,7511 \cdot (1 - 0,4661) = 0,4010 \text{ g / l}$$

Y realizadas las diluciones, primero 1:9 en la suspensión original de FLG cuya concentración es ahora conocida, y luego de esta a su vez del 75%, 50% y 25%, se obtienen las siguientes medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 4.8- Datos de concentración y absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción de las suspensiones de FLG producidas con la sonda de ultrasonidos.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Absorbancia</i>
4 horas de exfoliación (C4)	0,0401	0,7102
0,75-C4	0,0301	0,5542
0,5-C4	0,0201	0,3634
0,25-C4	0,0100	0,1825
Blanco	0	0,0338

El valor de absorbancia del blanco se resta a los valores de absorbancia de cada muestra, y considerando un valor del camino óptico “ l ” de 1 cm, se construye la Fig. 4.19, gracias a la que se puede obtener el valor del coeficiente de absorción para este método:

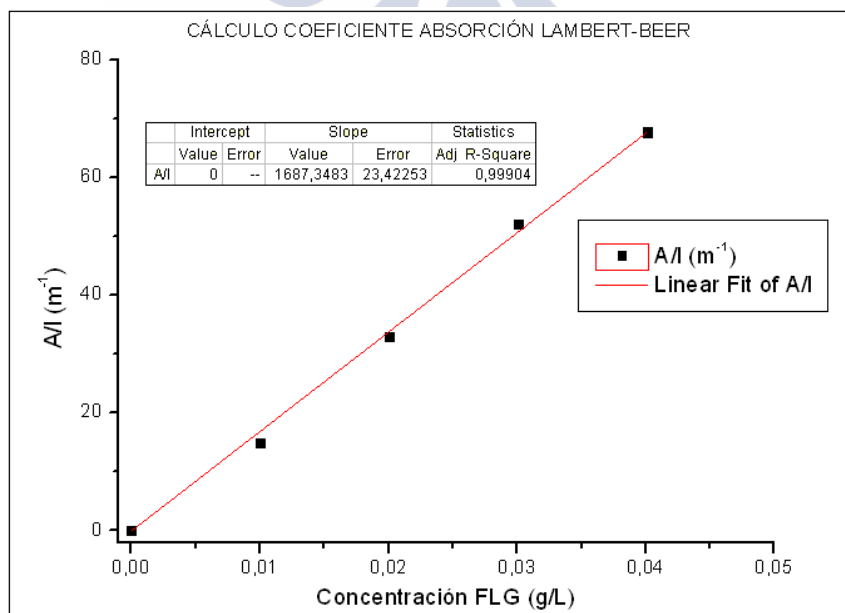


Fig. 4.19- Obtención del coeficiente de absorción de las nanoplaquetas de grafeno para la exfoliación mediante sonda de ultrasonidos. Puede comprobarse, a partir de la pendiente de la recta de ajuste para la ley de Lambert-Beer, que el coeficiente toma en este caso el valor de $\alpha = 1687,3 \text{ l/g}\cdot\text{m}$.

Una vez determinado el coeficiente de absorción ($\alpha = 1687,3$ l/g·m), puede conocerse la concentración de cualquier muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con esta punta de ultrasonidos, simplemente midiendo su absorbancia. De esta manera, se mide la absorbancia de muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación, y se calcula su concentración aplicando la ley de Lambert-Beer (Tabla 4.9). En todos los casos se considera la absorbancia medida sobre el blanco (medio de exfoliación), y su valor se corrige en todas la muestras.

Se trabaja, para evitar saturar el detector del espectrofotómetro, con un determinado nivel de dilución, que se indica para cada muestra, por lo que este factor debe considerarse también para el cálculo de la concentración a partir de las medidas de absorbancia.

La representación concentración de FLG frente a tiempo para este método de exfoliación se presenta en la Fig. 4.20.

Tabla 4.9- Datos de absorbancia y concentración calculada para las muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación con la sonda de ultrasonidos.

Muestra a Tiempo (h)	Dilución	Absorbancia	Absorbancia corregida	Concentración (g/l)
Blanco	-	0,0321	0	0
0,25 h	1:2	0,4185	0,3864	0,0687
0,5 h	1:3	0,5105	0,4784	0,1134
1 h	1:4	0,6029	0,5708	0,1691
2 h	1:5	0,7160	0,6839	0,2432
4 h	1:10	0,6931	0,6610	0,4309
6 h	1:20	0,4661	0,4340	0,5401
10 h	1:20	0,5491	0,5170	0,6434
14 h	1:20	0,8592	0,8271	1,0294

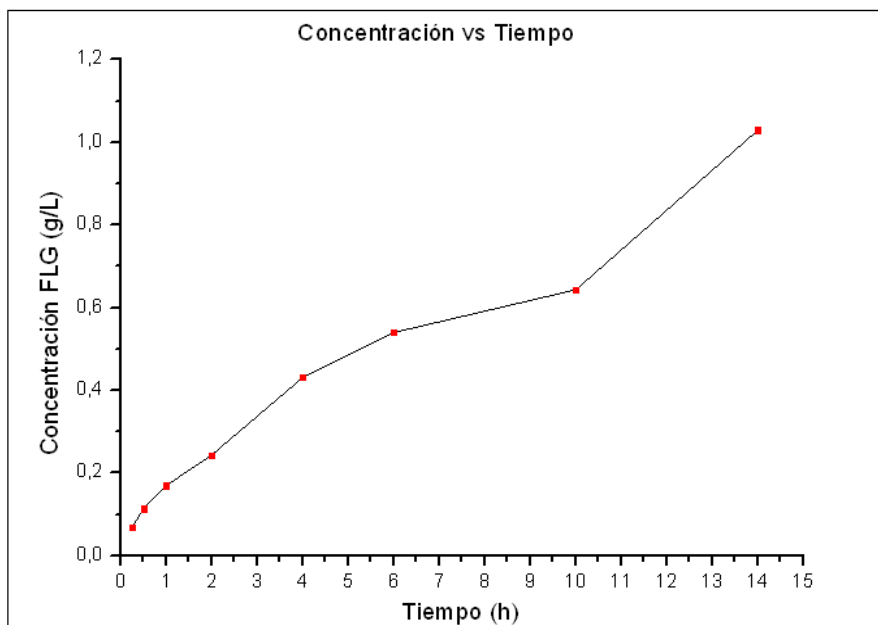


Fig. 4.20- Representación de la concentración de FLG frente al tiempo de exfoliación con la sonda de ultrasonidos.

Puede observarse en la Tabla 4.9 y en la Fig. 4.20 que la máxima concentración de nanoplaquetas de grafeno, alcanzada tras 14 horas de exfoliación, es de 1,029 g/l. Dividiendo cada concentración por el tiempo necesario en alcanzarla, y tomando el valor promedio para el ensayo, se obtiene que la sonda de ultrasonidos produce 0,1410 g/l·h de nanoplaquetas de grafeno.

Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan sobre muestras de 400 ml, puede calcularse la tasa de producción de FLG (“Production Rate”, P_R) con este método de exfoliación a cada tiempo de muestreo, así como el valor medio, según:

$$P_R = \frac{C_{FLG} \cdot V}{t} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

Donde: C_{FLG} es la concentración de nanoplaquetas de grafeno, V es el volumen de medio de exfoliación y t es el tiempo de exfoliación.

Conocida la concentración inicial de grafito a exfoliar, que para todos los ensayos realizados en este trabajo es de 100 g/l, se puede calcular también el rendimiento de la exfoliación, entendido como el porcentaje de grafito que se ha exfoliado a nanoplaquetas de grafeno.

Los resultados de la tasa de producción de FLG y el rendimiento para la sonda de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.10 y en la Fig. 4.21. En la Tabla 4.10 se recoge también el valor promedio de ambos parámetros para todo el ensayo, que presentará importancia a la hora de comparar de forma global los distintos métodos empleados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.10- Tasa de producción y rendimiento de FLG con la punta de ultrasonidos en el ensayo realizado, a cada tiempo de exfoliación y valor medio para todo el ensayo.

<i>Muestra</i>	<i>Tasa de Producción (mg/h)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
0,25 h	109,9224	0,0687
0,5 h	90,7296	0,1134
1 h	67,6584	0,1691
2 h	48,6386	0,2432
4 h	43,0925	0,4309
6 h	36,0102	0,5401
10 h	25,7382	0,6434
14 h	29,4115	1,0294
PROMEDIO	56,4002	0,4048

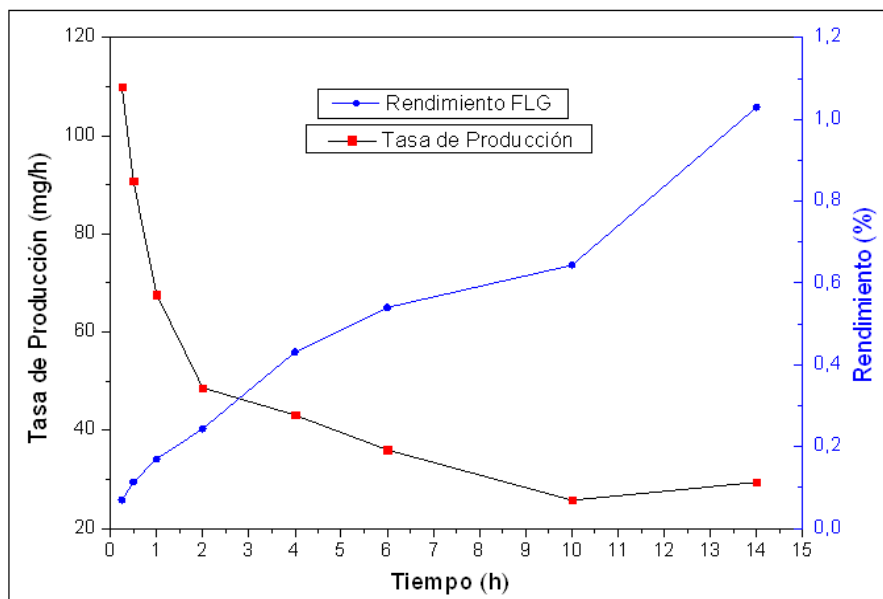


Fig. 4.21- Tasa de producción y rendimiento de la exfoliación de grafito a FLG con la sonda de ultrasonidos empleada en este trabajo.

A la vista de la Fig. 4.21 puede comprobarse como, para el caso de la exfoliación con sonda de ultrasonidos, las mayores tasas de producción se obtienen a tiempos cortos (< 2 h), y la tendencia es decreciente a lo largo de todos los tiempos de muestreo, a excepción de las 14 horas. Por su parte, el rendimiento de exfoliación de grafito, que por utilizar concentraciones iniciales de 100 g/l de grafito, coincide en valores numéricos con la concentración de nanoplaquetas de grafeno a cada tiempo de muestreo, aumenta, como era de esperar, al aumentar el tiempo de aplicación de los ultrasonidos.

La tendencia de ambas curvas sugiere que, a la hora de elegir un tiempo de exfoliación en este caso, debe establecerse un compromiso entre la cantidad de suspensión de FLG que se puede obtener en un tiempo determinado, y la concentración de nanoplaquetas que se puede alcanzar en ese tiempo en concreto. En el caso particular de la sonda de ultrasonidos, tiempos de exfoliación en torno a las 4 horas parecen ofrecer la mejor conjunción de rendimiento y tasas de producción.

Considerando el cálculo realizado de la potencia transmitida al medio por la sonda de ultrasonidos (29,702 W/l), puede obtenerse la producción de FLG en función de la potencia empleada en la exfoliación. El valor máximo para la mayor concentración obtenida de nanoplaquetas de grafeno en este caso es de 0,0347 g/W, y el valor promedio para todo el ensayo es de 0,0136 g/W.

Atendiendo a la energía aplicada durante cada tiempo de exfoliación, que indica el rendimiento energético del proceso, debe considerarse el tiempo al que se somete a la potencia de la sonda de ultrasonidos cada muestra, y la concentración que se alcanza a cada tiempo. Los resultados del análisis de rendimiento energético para la sonda de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.11. Los valores promedios recogidos en esta Tabla se emplearán como método de comparación global de los rendimientos energéticos de todos los métodos de exfoliación aplicados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.11- Energía aplicada para la exfoliación de grafito para cada muestra, y rendimiento energético de la producción de FLG con la sonda de ultrasonidos.

Muestra	Energía aplicada (kJ)	Rendimiento energético (mg/kJ·l)
0,25 h	26,7318	2,5700
0,5 h	53,4636	2,1213
1 h	106,9272	1,5819
2 h	213,8544	1,1372
4 h	427,7088	1,0075
6 h	641,5632	0,8419
10 h	1069,2720	0,6018
14 h	1498,9808	0,6876
PROMEDIO	504,5627	1,3187

Además de todos los valores de concentración y rendimientos mencionados anteriormente, puede comprobarse en la Fig 4.22 que las suspensiones obtenidas por exfoliación mediante ultrasonificación con sonda presentan una elevada estabilidad, incluso después de un año de

almacenamiento, con una reaglomeración y deposición de FLG mínima.

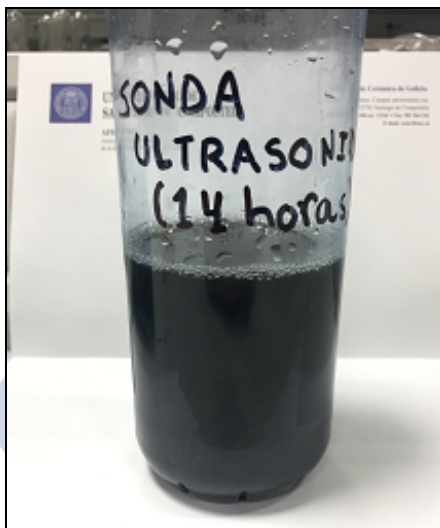


Fig. 4.22- Suspensión de nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso con presencia de surfactante, obtenida tras 14 horas de exfoliación de grafito con sonda de ultrasonidos. La suspensión se almacenó durante un año para comprobar su estabilidad.

4.1.2.3- Calidad del FLG

Para determinar la calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito con la sonda de ultrasonidos, se aplican las técnicas de espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2), espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1) y microscopía electrónica de transmisión (Sección 3.1.5.3).

El procedimiento concreto a seguir y la aplicación concreta de cada técnica se detallan en la Sección 4.1.1.3 de este Capítulo.

La calidad del FLG obtenido en cada caso se determina en base a su grosor, es decir, el tamaño del apilamiento de monocapas de grafeno que forman la nanoplaqueta, a la longitud media de nanoplaqueta y al tipo y cantidad de defectos presentes en la estructura del grafeno. Todos estos valores se pueden estimar a partir de la información recogida en el espectro Raman de muestras depositadas de suspensión de nanoplaquetas de grafeno.

Una vez que se han determinado los parámetros de calidad de las nanoplaquetas de grafeno, se realiza una comprobación del nivel de exfoliación alcanzado y del aspecto que presenta el FLG depositado a partir de la suspensión. Para ello, se analiza el difractograma del residuo seco de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno y se realiza un estudio de microscopía TEM de gotas depositadas de la suspensión de FLG, para comprobar el nivel de agregación, las características superficiales e incluso el número de monocapas de grafeno distinguibles en algunas nanoplaquetas.

4.1.2.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG

Siguiendo el procedimiento para la obtención de espectros Raman de muestras de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, descrito en la Sección 3.1.2.2 de este trabajo, se obtuvo el espectro para las suspensiones de FLG obtenidas tras 14 h de exfoliación mediante la sonda de ultrasonidos. El promedio de 10 medidas se recoge en la Fig. 4.23:

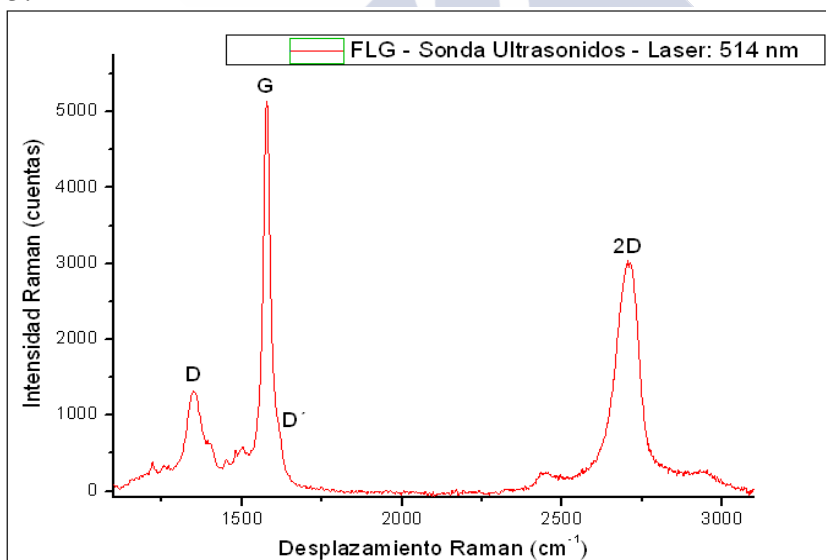


Fig. 4.23- Espectro Raman del FLG obtenido por exfoliación con la sonda de ultrasonidos. Pueden apreciarse las bandas características D, G y 2D, así como un ligero hombro en la banda G, identificado habitualmente como banda D' y relacionado con el tipo de defectos presentes en las nanoplaquetas de grafeno.

Puede observarse que las nanoplaquetas de grafeno presentan un espectro característico, similar al de los materiales grafiticos (Sección 3.2.1), con tres bandas claramente distinguibles, las bandas D, G y 2D y un rasgo propio de los espectros de FLG, la banda D'.

En el caso particular del empleo de ultrasonidos mediante sonda como técnica de exfoliación, atendiendo a los datos del espectro Raman y siguiendo el análisis y razonamiento ya desarrollado para el baño de ultrasonidos en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, se obtiene un valor del ratio $I_D/I_{D'}$ de 2,75, por lo que puede asegurarse la ausencia significativa de defectos basales o de tipo sp^3 en la red de átomos de carbono.

El ratio entre las intensidades de la banda asociada a la presencia de defectos en la estructura (banda D) y la banda G, ampliamente utilizado para valorar el nivel de desorden en estructuras tipo grafeno, se calcula a partir de los datos de la espectroscopía Raman y tiene un valor de $I_D/I_G = 0,22$.

Gracias a la Eq. 4.2 y según la justificación presentada en la ya mencionada Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, puede estimarse, a partir de la información dada por los espectros Raman del FLG y del grafito de partida empleado (Sección 3.2.1), el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas. Para este caso de exfoliación mediante sonda de ultrasonidos, el valor obtenido es $\langle L \rangle \approx 0,981 \mu m$.

Para la determinación del grosor promedio de las nanoplaquetas, entendido como el número de monocapas de grafeno apiladas que conforman el FLG, se recurre al uso de dos métodos basados en el análisis del espectro Raman de las nanoplaquetas de grafeno y el grafito de partida, con especial atención a la banda 2D. En primer lugar, una estimación general del grado de exfoliación y el número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta se obtiene simplemente calculando el ratio de intensidades de las bandas 2D y G del FLG. Si bien este método es especialmente útil para diferenciar mono- y bicapas de grafeno, debido a la marcada variación del ratio I_{2D}/I_G en estos casos con respecto al resto de grosores de FLG, puede servir

para tener una estimación del rango de monocapas que se presentan en las nanoplaquetas para apilamientos entre 3 y 10 monocapas. Valores del ratio $I_{2D}/I_G \sim 0,40 - 0,70$ se relacionan con grosores de entre 3 y 8 monocapas de grafeno por nanoplaqueta. En el caso de exfoliación mediante sonda de ultrasonidos, se tiene un valor del ratio $I_{2D}/I_G = 0,59$, por lo que se tendrán apilamientos en el rango de 5 a 7 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

Para confirmar este rango, y obtener un valor más preciso del grosor del FLG, se emplea el parámetro métrico M , desarrollado en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo y recogido en la ecuación Eq. 4.3, así como la ecuación Eq. 4.4 para el cálculo del número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta (N_G) a partir del valor conocido de M :

$$M = \frac{I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Donde: $I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medido en el desplazamiento Raman indicado por el pico 2D del espectro del grafito de partida empleado, $I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medida en el desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D del espectro del grafito de partida, e $I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito})$ e $I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})$ son las intensidades del espectro Raman medidas en el pico 2D y en un desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D.

$$N_G = 10^{0.84 \cdot M + 0.45 \cdot M^2} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

De esta forma, tomando los datos del espectro Raman promedio para la aplicación de la sonda de ultrasonidos como método de exfoliación, y con las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor del parámetro $M = 0,624$, lo que resulta en un valor aproximado de $N_G = 5$ monocapas de grafeno por nanoplaqueta, un valor que confirma el rango estimado por el ratio I_{2D}/I_G .

4.1.2.3.2- Análisis del difractograma de rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado

Atendiendo a los resultados dados por el análisis Raman de las nanoplaquetas obtenidas por exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante aplicando ultrasonidos de alta potencia con una sonda o dedo de ultrasonidos, parece claro que se ha conseguido un buen nivel de exfoliación, puesto que el grosor medio del FLG es de aproximadamente 5 monocapas por nanoplaqueta. Una forma de comprobar ese nivel de exfoliación pasa por realizar una espectroscopía de difracción de rayos X al residuo seco de la suspensión, y verificar si ha disminuido significativamente la intensidad del pico grafitico (002) a $26,54^\circ$. La ausencia de una ordenación clara en los apilamientos de monocapas de grafeno irá acompañada de la desaparición de ese pico. Efectivamente, en la Fig. 4.24 puede comprobarse que la intensidad del pico grafitico (002) es mínima, y puede suponerse por lo tanto que existe una ausencia global de reagregación, lo que indica también que la suspensión producida con este método es estable. Los picos claramente visibles a $\sim 4,52^\circ$ y $6,82^\circ$ se corresponden con la intercalación del SDS entre las capas de FLG. Esta intercalación se ve favorecida por el control de la tensión superficial en el medio debido a la presencia de etanol, y la estabilización de las nanoplaquetas, asistida por el surfactante evita que exista una reagregación masiva, lo que resulta en la intensidad mínima mencionada del pico grafitico (002) en muestras depositadas gota a gota de la suspensión obtenida por exfoliación con sonda de ultrasonidos. El débil pico (002) que se muestra en el inset de la Fig. 4.24 se debe a un cierto nivel de reagrupamiento del FLG durante la deposición gota a gota de las muestras para DRX, y la aplicación de la ecuación de Scherrer indica dominios de aproximadamente 130 monocapas en esas nanoplaquetas, un valor claramente inferior a los dominios iniciales para el grafito, lo que permite suponer que ha existido exfoliación y posterior reagrupamiento del FLG. Esta deducción se ve reforzada por el hecho de que el pico (002) se encuentra ligeramente desplazado hacia menor ángulo que para el caso del grafito de partida ($26,50^\circ$ frente a $26,54^\circ$), indicando una distancia entre monocapas de grafeno marginalmente aumentada, así como por

el hecho de que el pico (002) es más ancho que el del grafito de partida, lo que sugiere desorden en la dirección [001] de apilamiento de nanoplaquetas durante la reagregación.

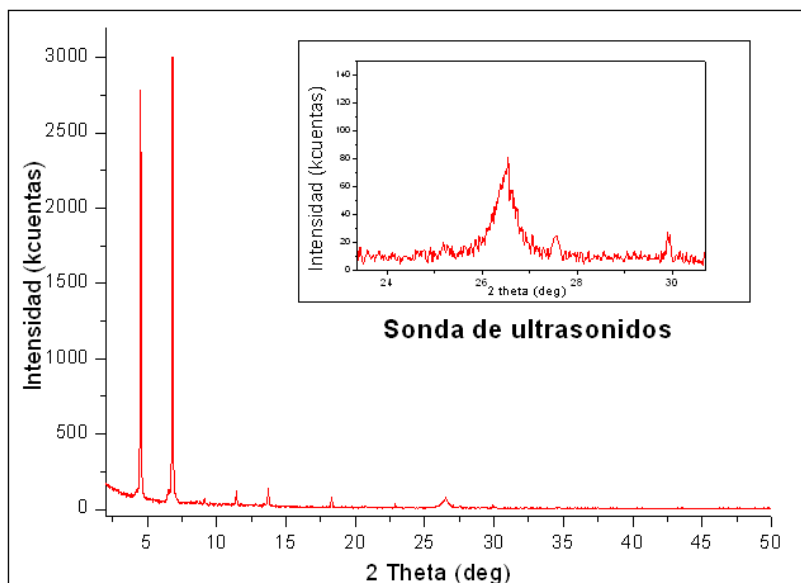


Fig. 4.24- Difractograma DRX de una muestra de suspensión de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por exfoliación con sonda de ultrasonidos, depositada gota a gota. En el inset de la figura se puede apreciar un zoom de la zona alrededor del pico grafitico (002). La débil intensidad de ese pico, su perfil anchado y su ligero desplazamiento de ángulo con respecto al grafito de partida son indicadores de que las nanoplaquetas no se han reagregado masivamente, hecho respaldado por la presencia de dos claros picos a $4,52^\circ$ y $6,82^\circ$, relacionados con la intercalación de SDS entre capas de FLG.

4.1.2.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM

Para finalizar el análisis de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación con sonda de ultrasonidos, y una vez conocidas sus dimensiones medias y su nivel y tipo de defectos, se realiza un estudio de la morfología de las mismas en base a micrografías tomadas en el microscopio HR-TEM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.5.3.

Ejemplos de micrografías realizadas sobre gotas depositadas de la suspensión pueden observarse en la Fig. 4.25. Se puede observar cierto nivel de reagregación en las muestras (Fig. 4.25a)), en parte debido a la naturaleza del proceso de deposición y al lavado de la mayor cantidad posible de surfactante presente. No obstante, pueden identificarse nanoplaquetas de grafeno con total claridad, algunas de las cuales, como la nanoplaqueta de gran tamaño de la Fig. 4.25b) presentan tendencia a doblarse y replegarse sobre sí mismas.

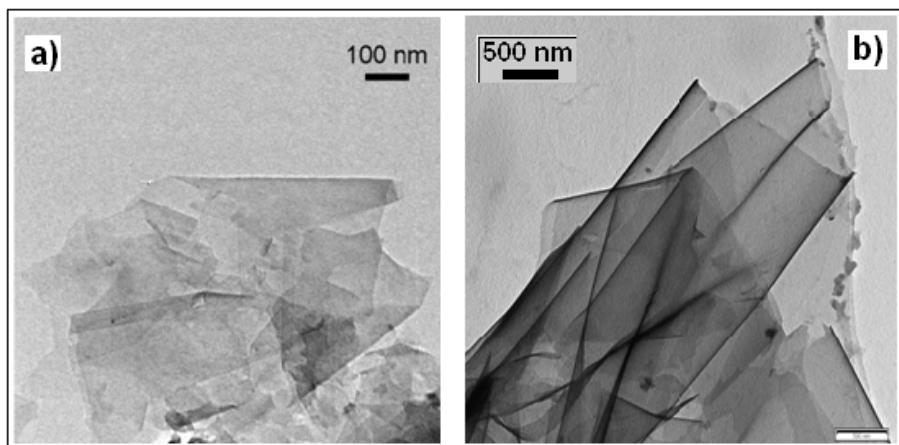


Fig. 4.25- Micrografías HR-TEM de muestras de nanoplaquetas de grafeno depositadas a partir de suspensiones obtenidas por exfoliación de grafito con sonda de ultrasonidos.

En la Tabla 4.12 se presentan, a modo de resumen, los principales parámetros determinados, en los apartados anteriores, para las suspensiones de FLG obtenidas por exfoliación con sonda de ultrasonidos:

Tabla 4.12- Principales parámetros determinados para las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito mediante ultrasonidos aplicados con sonda.

Parámetro	Valor
Potencia acústica transmitida	29,702 W/litro
Coeficiente de absorción, α	1687,3 l/g·m
Concentración máxima de FLG (14 horas)	1,029 g/l
Tasa de producción (P_R) media	56,4002 mg/h
Rendimiento FLG promedio	0,4048 %
Producción FLG por W aplicado	0,0136 g/W
Rendimiento energético promedio	1,3187 mg/kJ·l
Ratio $I_D/I_{D'}$	2,75
Ratio I_D/I_G	0,22
$\langle L \rangle$	0,981 μm
Parámetro métrico M	0,624
N_G	5

4.1.3- EXFOLIACIÓN POR CIZALLAMIENTO: ULTRADISPERSIÓN

4.1.3.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación

La potencia que se transmite al medio de exfoliación durante la aplicación de ultradispersión con el equipo IKA Ultraturrax T50 descrito en la Sección 3.1.1.3 se determina empleando la ecuación Eq. 3.14 recogida en esa Sección:

$$E = Pt = N_p \rho N^3 D^5 t \quad [\text{Eq. 3.14}]$$

Donde: N y D son la velocidad de giro y el diámetro del rotor, t es el tiempo de mezcla, ρ es la densidad del medio y N_p es un parámetro para el equipo que puede tomarse como $N_p = 2$.

De esta manera, conociendo la densidad del medio de exfoliación, la velocidad de giro y el diámetro de rotor, puede determinarse directamente la potencia aplicada por el Ultraturrax al medio. Como todos los anteriores parámetros se pueden considerar constantes durante la realización de un ensayo de producción de FLG, la potencia transmitida al medio lo será también.

Para cada ensayo de ultradispersión, se tiene que:

- $N = 2500 \text{ r.p.m.} = 41,667 \text{ r.p.s.}$
- $D = 4 \text{ cm} = 0,04 \text{ m}$
- $\rho = 0,9684 \text{ g/cm}^3 = 968,4 \text{ kg/m}^3$
- $N_p = 2$

Y por lo tanto, la potencia puede calcularse como:

$$P = N_p \rho N^3 D^5 \quad [\text{Eq. 4.5}]$$

Y para el caso de exfoliación por cizallamiento, toma el valor de $P = 14,346 \text{ W}$. Como la exfoliación de grafito mediante ultradispersión se realiza en ensayos con 0,8 l de medio de exfoliación, se tiene que $P_{\text{Ultradispersión}} = 17,932 \text{ W/litro}$

4.1.3.2- Concentración de FLG

En la determinación de la concentración de FLG alcanzada a cada tiempo durante la aplicación de ultradispersión con el Ultraturrax T50 como método de exfoliación, se sigue el procedimiento descrito en la Sección 3.1.1.3 de esta memoria.

Para calcular las concentraciones de nanoplaquetas de grafeno en cada muestra tomada con este método mediante el empleo de espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1), debe en primer lugar establecerse la relación adecuada entre absorbancia y concentración mediante la ley de Lambert-Beer (Eq. 3.19), para lo que es necesaria la determinación del coeficiente de extinción ε para este caso particular de exfoliación por cizallamiento y que, como se ha indicado en la Sección 4.1.1.1 de este Capítulo, es a efectos prácticos asimilable al coeficiente de absorción α .

A la hora de determinar el coeficiente de absorción, se toma un volumen conocido de suspensión de nanoplaquetas de grafeno tras 2 horas de exfoliación y se seca a 80 °C, calculándose la concentración de sólidos en la muestra (FLG y SDS) por pesada en balanza analítica. A continuación se realiza una termogravimetría sobre el residuo seco (Sección 3.1.2.3), de tal manera que se puede conocer la concentración real de FLG en la suspensión, descartando la contribución del SDS, que se elimina en el tratamiento térmico durante el análisis ATD-TGA. Conocida esa concentración (C), se realizan diluciones de la suspensión de partida, de tal manera que se establecen distintas concentraciones. Para evitar la saturación del detector del espectrofotómetro, todas las muestras preparadas cuentan con una dilución inicial 1:10, es decir, las concentraciones son 11 veces menores que las originales, y como las absorbancias también se ven modificadas en esa proporción, podrá calcularse directamente el coeficiente de absorción. Acto seguido se determina la absorbancia (A) de cada una de las muestras preparadas y, con la representación de los valores de A/l (siendo conocido el camino óptico $l = 1$ cm) frente a la concentración de FLG, el ajuste lineal de los datos permite determinar el valor del coeficiente de absorción, como la pendiente de la recta de ajuste, según lo indicado por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

Para la determinación del coeficiente de absorción en este caso de exfoliación mediante ultradispersión, los datos de concentración y absorbancia empleados se recogen en la Tabla 4.13. En la Fig. 4.26 puede verse el ATD-TGA realizado sobre el residuo seco de una muestra de suspensión obtenida con este método, que permite conocer la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la muestra.

Por secado de volúmenes conocidos (10 y 20 ml) y pesada en balanza analítica, se calcula una concentración del residuo seco de la suspensión de 0,4428 g/l.

El residuo seco se somete a ATD-TGA, y se comprueba la pérdida de peso en el rango de temperatura 200 °C – 450 °C, que coincide con la descomposición del SDS, de tal forma que se pueda conocer la concentración de FLG en la suspensión.

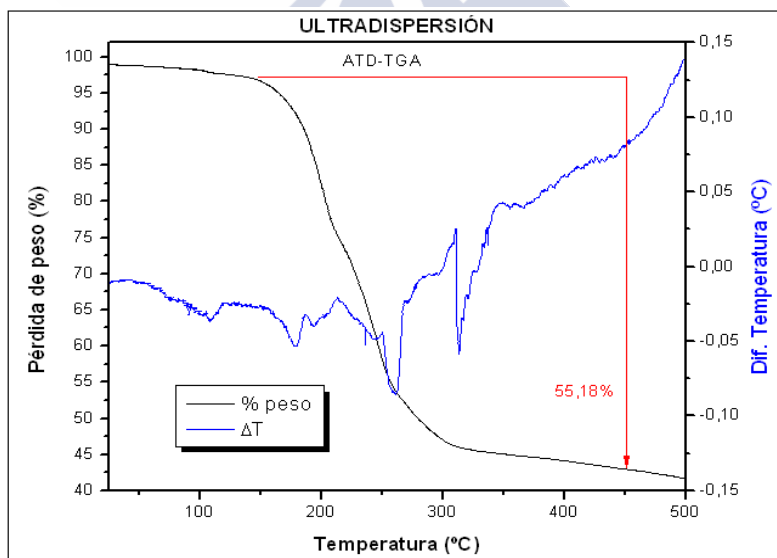


Fig. 4.26- ATD-TGA del residuo seco de una muestra de suspensión de FLG obtenida mediante exfoliación por cizallamiento. Puede observarse que existe una pérdida de peso del 55,18% en el rango de temperatura aproximado 200 °C – 450 °C, lo que permite determinar la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión.

De esta manera, si hay una pérdida del 55,18 % de la masa del residuo seco, puede deducirse que la concentración de FLG en la suspensión analizada es de:

$$C_{FLG} = 0,4428 \cdot (1 - 0,5518) = 0,1985 \text{ g/l}$$

Y realizadas las diluciones, primero 1:10 en la suspensión original de FLG cuya concentración es ahora conocida, y luego de esta a su vez del 75%, 50% y 25%, se obtienen las siguientes medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 4.13- Datos de concentración y absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción de las suspensiones de FLG producidas con la sonda de ultrasonidos.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Absorbancia</i>
2 horas de exfoliación (C2)	0,0180	0,3829
0,75-C2	0,0135	0,2959
0,5-C2	0,0090	0,2020
0,25-C2	0,0045	0,1118
Blanco	0	0,0344

El valor de absorbancia del blanco se resta a los valores de absorbancia de cada muestra, y considerando un valor del camino óptico “*l*” de 1 cm, se construye la Fig. 4.27, gracias a la que se puede obtener el valor del coeficiente de absorción para este método:

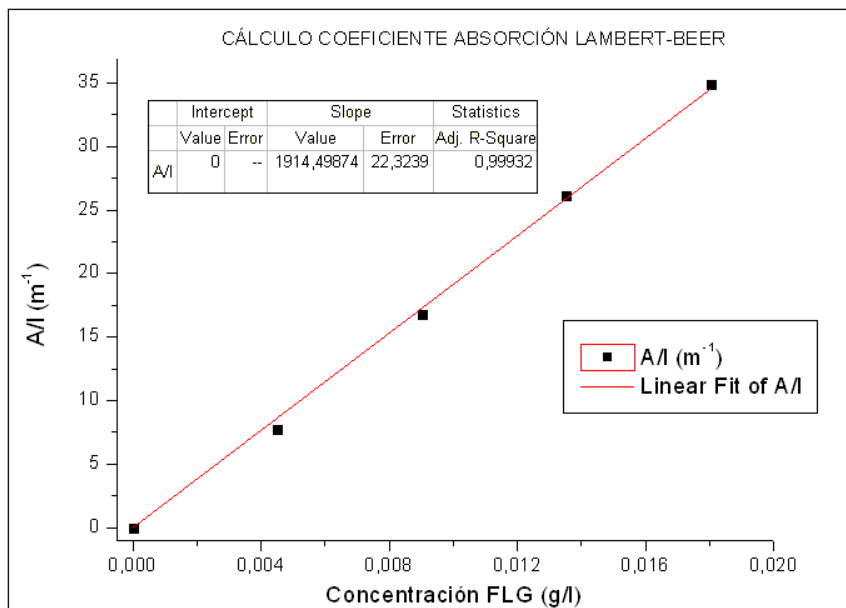


Fig. 4.27- Obtención del coeficiente de absorción de las nanoplaquetas de grafeno para la exfoliación mediante ultradispersión. Puede comprobarse, a partir de la pendiente de la recta de ajuste para la ley de Lambert-Beer, que el coeficiente toma en este caso el valor de $\alpha = 1914,5$ l/g·m.

Una vez determinado el coeficiente de absorción ($\alpha = 1914,5$ l/g·m), puede conocerse la concentración de cualquier muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con este sistema de ultradispersión Ultraturrax T50, simplemente midiendo su absorbancia.

De esta manera, se mide la absorbancia de muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación, y se calcula su concentración aplicando la ley de Lambert-Beer (Tabla 4.14). En todos los casos se considera la absorbancia medida sobre el blanco (medio de exfoliación), y su valor se corrige en todas las muestras.

Se trabaja, para evitar saturar el detector del espectrofotómetro, con un determinado nivel de dilución, que se indica para cada muestra, por lo que este factor debe considerarse también para el cálculo de la concentración a partir de las medidas de absorbancia. La

representación concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación para este método se presenta en la Fig. 4.28.

Tabla 4.14- Datos de absorbancia y concentración calculada para las muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación por cizallamiento.

Muestra a Tiempo (h)	Dilución	Absorbancia	Absorbancia corregida	Concentración (g/l)
Blanco	-	0,0342	0	0
0,25 h	1:10	0,3204	0,2862	0,1644
0,5 h	1:10	0,3593	0,3251	0,1868
1 h	1:10	0,3660	0,3318	0,1906
2 h	1:10	0,3755	0,3413	0,1961
4 h	1:10	0,4210	0,3868	0,2222
6 h	1:10	0,4423	0,4081	0,2345
10 h	1:10	0,4550	0,4208	0,2418
14 h	1:10	0,4840	0,4498	0,2584

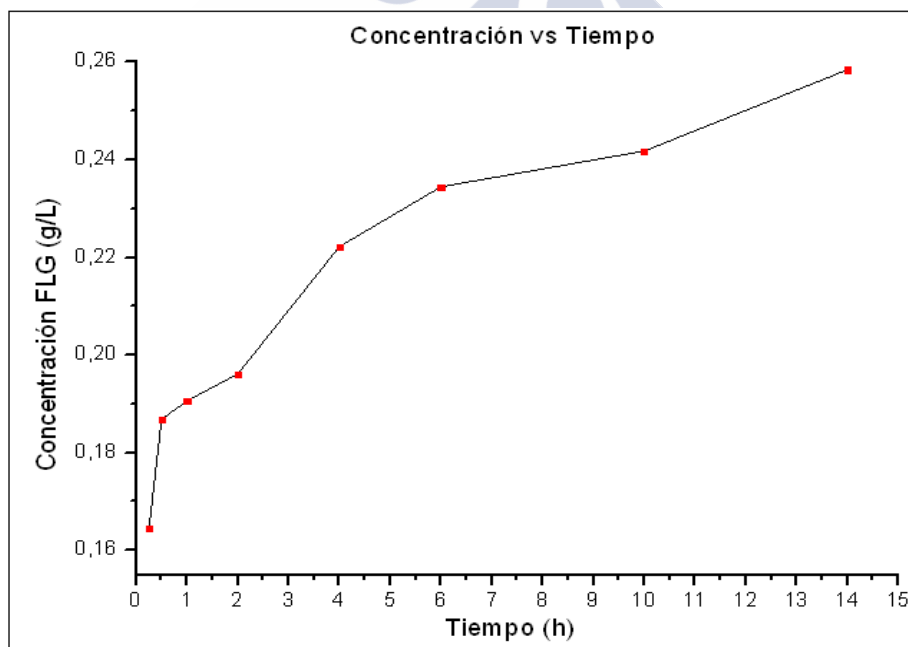


Fig. 4.28- Representación de la concentración de FLG frente al tiempo de exfoliación con el Ultraturrax T50.

Puede observarse en la Tabla 4.14 y en la Fig. 4.28 que la máxima concentración de nanoplaquetas de grafeno, alcanzada tras 14 horas de exfoliación, es de 0284 g/l. Dividiendo cada concentración por el tiempo necesario en alcanzarla, y tomando el valor promedio para el ensayo, se obtiene que la sonda de ultrasonidos produce 0,1822 g/l·h de nanoplaquetas de grafeno.

Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan sobre muestras de 800 ml, puede calcularse la tasa de producción de FLG (“Production Rate”, P_R) con este método de exfoliación a cada tiempo de muestreo, así como el valor medio, según:

$$P_R = \frac{C_{FLG} \cdot V}{t} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

Donde: C_{FLG} es la concentración de nanoplaquetas de grafeno, V es el volumen de medio de exfoliación y t es el tiempo de exfoliación.

Conocida la concentración inicial de grafito a exfoliar, que para todos los ensayos realizados en este trabajo es de 100 g/l, se puede calcular también el rendimiento de la exfoliación, entendido como el porcentaje de grafito que se ha exfoliado a nanoplaquetas de grafeno.

Los resultados de la tasa de producción de FLG y el rendimiento para la sonda de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.15 y en la Fig. 4.29. En la Tabla 4.15 se recoge también el valor promedio de ambos parámetros para todo el ensayo, que presentará importancia a la hora de comparar de forma global los distintos métodos empleados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.15- Tasa de producción y rendimiento de FLG para la exfoliación por cizallamiento en el ensayo realizado, a cada tiempo de exfoliación y valor medio para todo el ensayo.

<i>Muestra</i>	<i>Tasa de Producción (mg/h)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
0,25 h	526,2074	0,1644
0,5 h	298,8644	0,1868
1 h	152,5119	0,1906
2 h	78,4393	0,1961
4 h	44,4482	0,2222
6 h	31,2639	0,2345
10 h	19,3421	0,2418
14 h	14,7679	0,2584
PROMEDIO	145,7306	0,2119

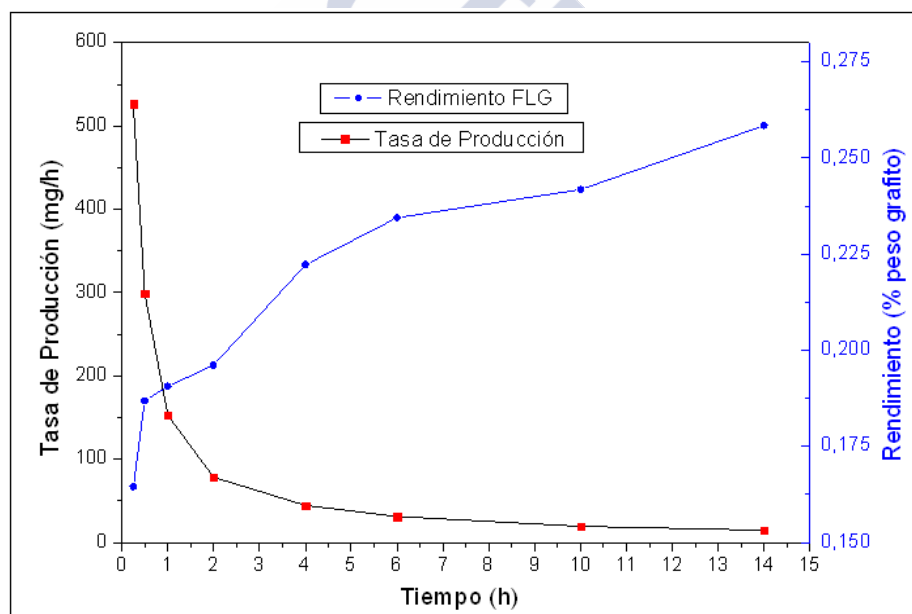


Fig. 4.29- Tasa de producción y rendimiento de la exfoliación de grafito a FLG con el equipo de ultradispersión empleado en este trabajo.

A la vista de la Fig. 4.29 puede comprobarse que, para el caso de la exfoliación por ultradispersión, las tasas de producción decrecen rápidamente al aumentar el tiempo de ensayo, estabilizándose a partir

de las 6 horas de exfoliación. Por su parte, el rendimiento de exfoliación de grafito, que por utilizar concentraciones iniciales de 100 g/l de grafito, coincide en valores numéricos con la concentración de nanoplaquetas de grafeno a cada tiempo de muestreo, aumenta, como era de esperar, al aumentar el tiempo de aplicación de los ultrasonidos, pero los valores alcanzados presentan un rango relativamente pequeño. La tendencia de ambas curvas sugiere que, a la hora de elegir un tiempo de exfoliación en este caso, debe establecerse un compromiso entre la cantidad de suspensión de FLG que se puede obtener en un tiempo determinado, y la concentración de nanoplaquetas que se puede alcanzar en ese tiempo en concreto. En el caso particular de la exfoliación por cizallamiento, debido a la tendencia de ambas curvas, el mejor compromiso parece darse para tiempos cortos, ya que el aumento posterior de la concentración no compensa la drástica caída de la tasa de producción. Tiempos en torno a una hora de exfoliación se antojan los más adecuados para la producción de FLG con este método.

Considerando el cálculo realizado de la potencia transmitida al medio por el equipo de ultradispersión (17,932 W/l), puede obtenerse la concentración de FLG en función de la potencia empleada en la exfoliación. El valor máximo para la mayor concentración obtenida de nanoplaquetas de grafeno en este caso es de 0,0144 g/W, y el valor promedio para todo el ensayo es de 0,0118 g/W.

Atendiendo a la energía aplicada durante cada tiempo de exfoliación, que indica el rendimiento energético del proceso, debe considerarse el tiempo al que se somete a la potencia de la sonda de ultrasonidos cada muestra, y la concentración que se alcanza a cada tiempo. Los resultados del análisis de rendimiento energético para la sonda de ultrasonidos se presentan en la Tabla 4.16. Los valores promedios recogidos en esta Tabla se emplearán como método de comparación global de los rendimientos energéticos de todos los métodos de exfoliación aplicados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.16- Energía aplicada para la exfoliación de grafito para cada muestra, y rendimiento energético de la producción de FLG con el equipo de ultradispersión Ultraturrax T50.

<i>Muestra</i>	<i>Energía aplicada (kJ)</i>	<i>Rendimiento energético (mg/kJ·l)</i>
0,25 h	16,1388	10,1891
0,5 h	32,2776	5,7870
1 h	64,5552	2,9531
2 h	129,1104	1,5188
4 h	258,2208	0,8607
6 h	387,3312	0,6054
10 h	645,5520	0,3745
14 h	903,7728	0,2859
PROMEDIO	304,6199	2,8218

Además de todos los valores de concentración y rendimientos mencionados anteriormente, puede comprobarse en la Fig 4.30 que las suspensiones obtenidas por exfoliación mediante cizallamiento con el equipo de ultradispersión presentan una elevada estabilidad, incluso después de un año de almacenamiento, con una reaglomeración y deposición de FLG mínima.

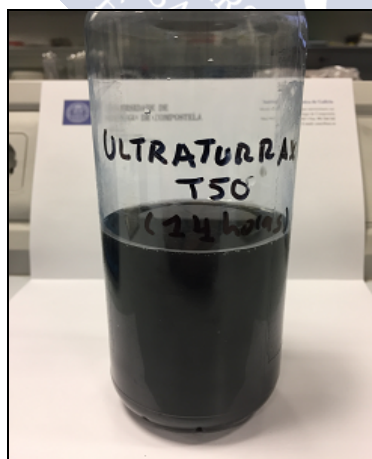


Fig. 4.30- Suspensión de nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso con presencia de surfactante, obtenida tras 14 horas de exfoliación de grafito por cizallamiento con un equipo de ultradispersión. La suspensión se almacenó durante un año para comprobar su estabilidad.

4.1.3.3- Calidad del FLG

Para determinar la calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito con el equipo de ultradispersión Ultraturrax T50, se aplican las técnicas de espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2), espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1) y microscopía electrónica de transmisión (Sección 3.1.5.3).

El procedimiento concreto a seguir y la aplicación concreta de cada técnica se detallan en la Sección 4.1.1.3 de este Capítulo.

La calidad del FLG obtenido en cada caso se determina en base a su grosor, es decir, el tamaño del apilamiento de monocapas de grafeno que forman la nanoplaqueta, a la longitud media de nanoplaqueta y al tipo y cantidad de defectos presentes en la estructura del grafeno. Todos estos valores se pueden estimar a partir de la información recogida en el espectro Raman de muestras depositadas de suspensión de nanoplaquetas de grafeno.

Una vez que se han determinado los parámetros de calidad de las nanoplaquetas de grafeno, se realiza una comprobación del nivel de exfoliación alcanzado y del aspecto y microestructura que presenta el FLG depositado a partir de la suspensión. Para ello, se analiza el difractograma del residuo seco de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno y se realiza un estudio de microscopía TEM de gotas depositadas de la suspensión de FLG, para comprobar el nivel de agregación, las características superficiales e incluso el número de monocapas de grafeno distinguibles en algunas nanoplaquetas.

4.1.3.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG

Siguiendo el procedimiento para la obtención de espectros Raman de muestras de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, descrito en la Sección 3.1.2.2 de este trabajo, se obtuvo el espectro para las suspensiones de FLG obtenidas tras 14 h de exfoliación por cizallamiento con el equipo de ultradispersión. El promedio de 10 medidas se recoge en la Fig. 4.31:

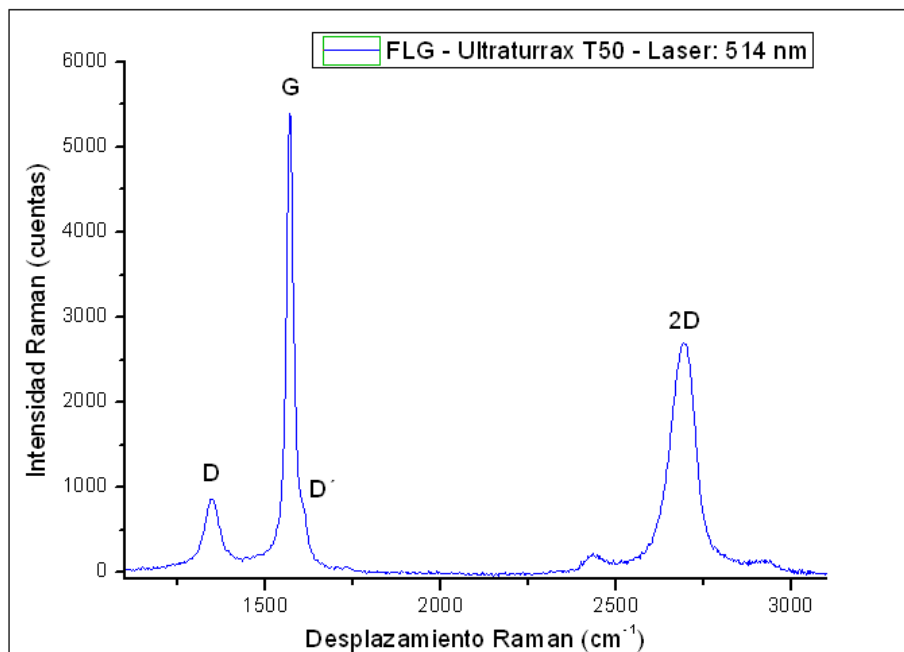


Fig. 4.31- Espectro Raman del FLG obtenido por exfoliación por cizallamiento con el equipo de ultradispersión. Pueden apreciarse las bandas características D, G y 2D, así como un ligero hombro en la banda G, identificado habitualmente como banda D' y relacionado con el tipo de defectos presentes en las nanoplaquetas de grafeno.

Puede observarse que las nanoplaquetas de grafeno presentan un espectro característico, similar al de los materiales gráfiticos (Sección 3.2.1), con tres bandas claramente distinguibles, las bandas D, G y 2D y un rasgo propio de los espectros de FLG, la banda D'.

En el caso particular del empleo de un equipo de ultradispersión como técnica de exfoliación por cizallamiento, atendiendo a los datos del espectro Raman y siguiendo el análisis y razonamiento ya desarrollado para el caso del baño de ultrasonidos en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, se obtiene un valor del ratio $I_D/I_{D'}$ de 4,02, por lo que puede asegurarse la ausencia significativa de defectos basales o de tipo sp^3 en la red de átomos de carbono, contribuyendo fundamentalmente los defectos de borde al nivel de defectos que presenta la muestra de nanoplaquetas de grafeno.

El ratio entre las intensidades de la banda asociada a la presencia de defectos en la estructura (banda D) y la banda G, ampliamente utilizado para valorar el nivel de desorden en estructuras tipo grafeno, se calcula a partir de los datos de la espectroscopía Raman y tiene un valor de $I_D/I_G = 0,19$.

Gracias a la Eq. 4.2 y según la justificación presentada en la ya mencionada Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, puede estimarse, a partir de la información dada por los espectros Raman del FLG y del grafito de partida empleado (Sección 3.2.1), el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas. Para este caso de exfoliación por cizallamiento mediante ultradispersión, el valor obtenido es $\langle L \rangle \approx 1,186 \mu\text{m}$.

Para la determinación del grosor promedio de las nanoplaquetas, entendido como el número de monocapas de grafeno apiladas que conforman el FLG, se recurre al uso de dos métodos basados en el análisis del espectro Raman de las nanoplaquetas de grafeno y el grafito de partida, con especial atención a la banda 2D. En primer lugar, una estimación general del grado de exfoliación y el número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta se obtiene simplemente calculando el ratio de intensidades de las bandas 2D y G del FLG.

Si bien este método es especialmente útil para diferenciar mono- y bicapas de grafeno, debido a la marcada variación del ratio I_{2D}/I_G en estos casos con respecto al resto de grosores de FLG, puede servir para tener una estimación del rango de monocapas que se presentan en las nanoplaquetas para apilamientos entre 3 y 10 monocapas. Valores del ratio $I_{2D}/I_G \sim 0,40 - 0,70$ se relacionan con grosores de entre 3 y 8 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

En el caso de exfoliación por cizallamiento con el Ultraturax T50, se tiene un valor del ratio $I_{2D}/I_G = 0,51$, por lo que se tendrán apilamientos en el rango de 4 a 6 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

Para confirmar este rango, y obtener un valor más preciso del grosor del FLG, se emplea el parámetro métrico M , desarrollado en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo y recogido en la ecuación Eq. 4.3, así como la ecuación Eq. 4.4 para el cálculo del número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta (N_G) a partir del valor conocido de M :

$$M = \frac{I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{FLG}(\omega_{hombro, Grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{Grafito}(\omega_{hombro, Grafito})} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Donde: $I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medido en el desplazamiento Raman indicado por el pico 2D del espectro del grafito de partida empleado, $I_{FLG}(\omega_{hombro, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medida en el desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D del espectro del grafito de partida, e $I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito})$ e $I_{Grafito}(\omega_{hombro, Grafito})$ son las intensidades del espectro Raman medidas en el pico 2D y en un desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D.

$$N_G = 10^{0.84 \cdot M + 0.45 \cdot M^2} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

De esta forma, tomando los datos del espectro Raman promedio para la aplicación de ultradispersión como método de exfoliación, y con las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor del parámetro $M = 0,456$, lo que resulta en un valor aproximado de $N_G = 3$ monocapas de grafeno por nanoplaqueta, un valor que, si bien difiere ligeramente del estimado por el ratio I_{2D}/I_G , se encuentra dentro de la estimación razonable para el mismo, dado el carácter aproximado de estos cálculos.

4.1.3.3.2- Análisis del difractograma de rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado

Atendiendo a los resultados dados por el análisis Raman de las nanoplaquetas obtenidas por exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante mediante cizallamiento aplicado por un equipo de ultradispersión, parece claro que se ha conseguido un buen nivel de

exfoliación, puesto que el grosor medio del FLG es de aproximadamente 3 monocapas por nanoplaqueta. Una forma de comprobar ese nivel de exfoliación pasa por realizar una espectroscopía de difracción de rayos X al residuo seco de la suspensión, y verificar si ha disminuido significativamente la intensidad del pico grafitico (002) a $26,54^\circ$. La ausencia de una ordenación clara en los apilamientos de monocapas de grafeno irá acompañada de la desaparición de ese pico. Efectivamente, en la Fig. 4.32 puede comprobarse que la intensidad del pico grafitico (002) es mínima, y puede suponerse por lo tanto que existe una ausencia general de reagregación, lo que sugiere también que la suspensión producida con este método es estable. Los picos claramente visibles a $\sim 4,52^\circ$ y $6,82^\circ$ se corresponden con la intercalación del SDS entre las capas de FLG. Esta intercalación se ve favorecida por el control de la tensión superficial en el medio debido a la presencia de etanol, de tal forma que esa estabilización de las nanoplaquetas, asistida por el surfactante, evita que exista una reagregación masiva, lo que resulta en la intensidad mínima mencionada del pico grafitico (002) en muestras depositadas gota a gota de la suspensión obtenida por exfoliación con el Ultraturax T50. El débil pico (002) que se muestra en el inset de la Fig. 4.32 se debe a un cierto nivel de reagrupamiento del FLG por el proceso de deposición gota a gota de las muestras para DRX. La aplicación de la ecuación de Scherrer indica dominios de aproximadamente 85 monocapas en esas nanoplaquetas, un valor claramente inferior a los dominios iniciales para el grafito, lo que permite suponer que ha existido exfoliación y posterior reagrupamiento del FLG. Esta deducción se ve reforzada por el hecho de que el pico (002) se encuentra ligeramente desplazado hacia menor ángulo que para el caso del grafito de partida ($26,40^\circ$ frente a $26,54^\circ$), indicando una distancia entre monocapas de grafeno marginalmente aumentada, así como por el hecho de que el pico (002) es más ancho que el del grafito de partida, lo que sugiere desorden en la dirección [001] de apilamiento de nanoplaquetas durante la reagregación.

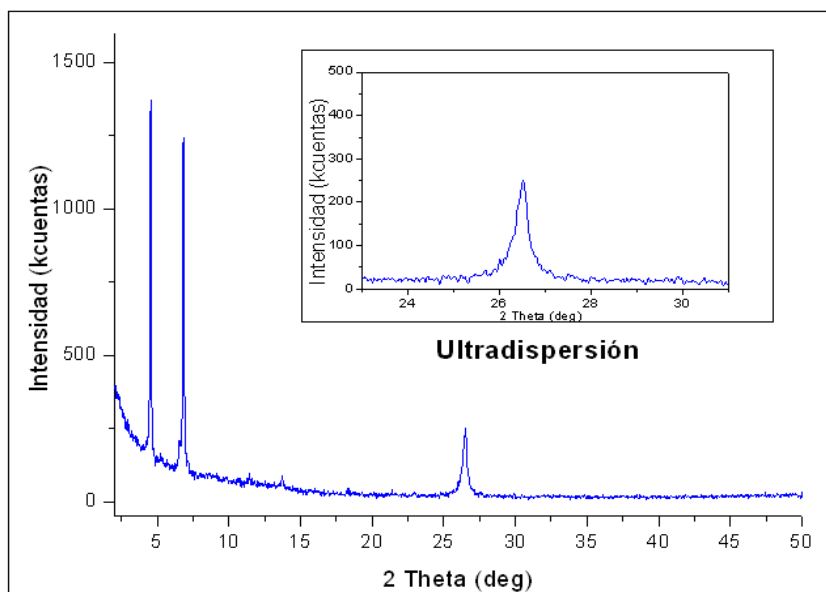


Fig. 4.32- Difractograma DRX de una muestra de suspensión de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por exfoliación por cizallamiento con un equipo de ultradispersión, depositada gota a gota. En el inset de la figura se puede apreciar un zoom de la zona alrededor del pico gráfico (002). La intensidad comparativamente inferior de ese pico con respecto a los dos picos mayoritarios, su perfil anchurado y su ligero desplazamiento de ángulo con respecto al grafito de partida son indicadores de que las nanoplaquetas no se han reagregado masivamente, hecho respaldado por la presencia de dos claros picos a 4,52° y 6,82°, relacionados con la intercalación de SDS entre capas de FLG.

4.1.3.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM

Para finalizar el análisis de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas mediante exfoliación por cizallamiento con equipo de ultradispersión, y una vez conocidas sus dimensiones medias y su nivel y tipo de defectos, se realiza un estudio de la morfología de las mismas en base a micrografías tomadas en el microscopio HR-TEM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.5.3.

Ejemplos de micrografías realizadas sobre gotas depositadas de la suspensión pueden observarse en la Fig. 4.33. Se puede observar cierto nivel de reagregación en las muestras, en parte debido a la

naturaleza del proceso de deposición y al lavado de la mayor cantidad posible de surfactante presente. No obstante, pueden identificarse nanoplaquetas de grafeno de gran tamaño lateral con total claridad, la mayores de las cuales tienen tendencia a doblarse y replegarse sobre sí mismas, como se puede apreciar en la Fig. 4.33b).

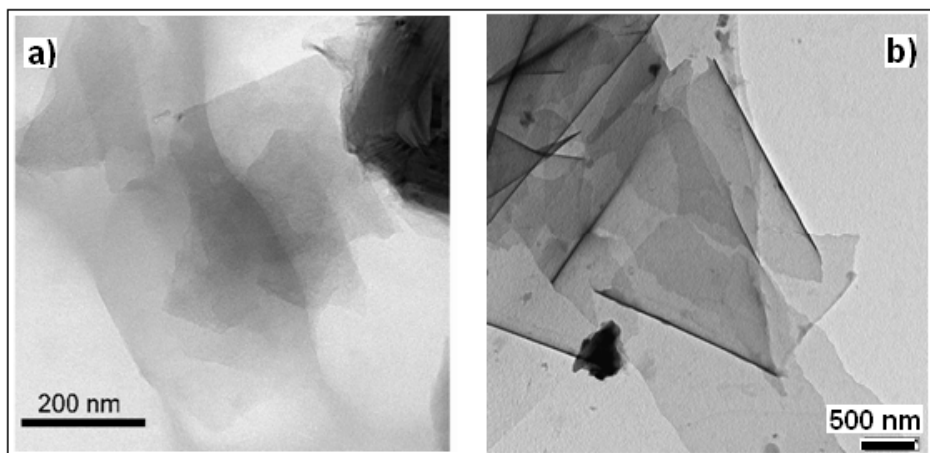


Fig. 4.33- Micrografías HR-TEM de muestras de nanoplaquetas de grafeno depositadas a partir de suspensiones obtenidas por exfoliación de grafito mediante ultradispersión.

En la Tabla 4.17 se presentan, a modo de resumen, los principales parámetros determinados, en los apartados anteriores, para las suspensiones de FLG obtenidas mediante exfoliación por cizallamiento con el equipo de ultradispersión Ultraturrax T50:

Tabla 4.17- Principales parámetros determinados para las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito mediante cizallamiento aplicado por un equipo de ultradispersión.

Parámetro	Valor
Potencia transmitida al medio de exfoliación	17,932 W/litro
Coeficiente de absorción, α	1914,5 l/g·m
Concentración máxima de FLG (14 horas)	0,26 g/l
Tasa de producción (P_R) media	145,7306 mg/h
Rendimiento FLG promedio	0,2119 %
Producción FLG por W aplicado	0,0118 g/W
Rendimiento energético promedio	2,8218 mg/kJ·l
Ratio $I_D/I_{D'}$	4,02
Ratio I_D/I_G	0,19
$\langle L \rangle$	1,186 μm
Parámetro métrico M	0,456
N_G	3

4.1.4- EXFOLIACIÓN POR MOLIENDA DE ATRICIÓN

4.1.4.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación

El equipo de molienda de atrición empleado en este trabajo, descrito en la Sección 3.1.1.4, presenta durante su operación una lectura del valor de intensidad, que permite el cálculo de la potencia eléctrica consumida en cada instante. Para determinar la potencia activa del equipo, debe conocerse el voltaje de trabajo del motor, la intensidad y el factor de potencia. Conocidos estos parámetros, la potencia vendrá dada por la Ecuación Eq. 4.6:

$$P = V.I.\cos \phi \quad [\text{Eq. 4.6}]$$

Donde: P es la potencia activa del equipo, V es el voltaje de trabajo, I es la intensidad de corriente y $\cos \phi$ es el factor de potencia.

En las especificaciones del motor del molino de atrición se puede comprobar que se trata de un motor trifásico que trabaja con una tensión de 190 V. Los valores orientativos del factor de potencia se encuentran tabulados en función de la capacidad empleada del tanque del equipo, con un rango de 0,30-0,75. Con las condiciones de operación empleadas en los ensayos de exfoliación de grafito, puede estimarse un valor del factor de potencia de aproximadamente 0,60. Como la lectura de intensidad dada por el molino es constante y con un valor de 0,92 A durante todo el tiempo de los ensayos realizados, la aplicación de la Eq. 4.6 otorga una potencia activa de 104,88 W. Esta cifra supondría el máximo valor de potencia activa y por lo tanto transformable en trabajo en el sistema, pero parece evidente que no toda la potencia se empleará en la exfoliación del grafito, ya que parte de la misma se disipará sin ser efectiva para la producción de FLG. Para establecer una aproximación de cuánta potencia es realmente empleada en la molienda, se compara el valor calculado de la potencia activa del motor del molino con los valores de potencia de molienda estimados por las ecuaciones Eq. 3.17 y Eq. 3.18 recogidas en la Sección 3.1.1.4.

La primera de ellas, reportada por Herbst y Sepulveda, requiere del conocimiento del Volumen de medio de molienda en el tanque del

molino, de la velocidad de giro del eje y del diámetro y densidad de las bolas de molienda empleadas.

Los valores de estos parámetros son los siguientes:

- $V = 0,7$ litros.
- $N = 1100$ r.p.m.
- $d_b = 0,001$ m
- $\rho_b = 5680$ kg/m³

$$P = 2,55 \cdot 10^{-5} V^{1,7} N^{1,37} d_b^{0,48} \rho_b^{1,09} \quad [\text{Eq. 3.17}]$$

Y la Potencia estimada en este caso es $P = 91,655$ W.

Para el empleo de la otra ecuación, reportada por Gao, se necesita conocer la velocidad de giro del eje agitador, las densidades del medio de molienda y de las bolas empleadas, y la concentración de dispersante, en este caso SDS, en el sistema. Los valores de los parámetros para la Eq. 3.18 son los siguientes:

- $N = 1100$ r.p.m. = $18,33$ r.p.s.
- $\rho_m = 968,4$ kg/m³
- $\rho_b = 5680$ kg/m³
- $C_d = 0,750$ kg/m³

$$P = 10^{-9,29} N^{1,43} \rho_m^{2,90} \rho_b^{0,18} C_d^{-0,096} \quad [\text{Eq. 3.18}]$$

Y la Potencia estimada en este caso es $P = 73,077$ W.

Puede observarse que ambas ecuaciones arrojan valores de potencia de molienda inferiores al valor ofrecido por el cálculo de la potencia activa del motor del molino. Existe la dificultad de establecer qué valor es el más representativo, ya que si bien todos se encuentran dentro de un rango razonable, por un lado parece claro que el valor de la potencia activa es necesariamente superior al de la potencia realmente empleada en la molienda, pero hay que considerar que los valores de potencia ofrecidos por las expresiones Eq. 3.17 y Eq. 3.18 nacen de ajustes de datos experimentales y por lo tanto llevan

asociados un cierto nivel de error. Para la comparación con los demás métodos y para los cálculos necesarios que la implican en este método de exfoliación, se toma como valor representativo de la potencia de molienda al promedio de los tres valores determinados. De este modo, se tiene que la Potencia transmitida al medio de exfoliación en este caso es $P = 89,871 \text{ W}$. Como la exfoliación de grafito por molienda de atrición se realiza en ensayos con 0,7 l de medio de exfoliación, se tiene que $P_{\text{Atrición}} = 128,387 \text{ W/litro}$.

4.1.4.2- Concentración de FLG

Para el cálculo de la concentración de FLG alcanzada a cada tiempo durante la aplicación de la molienda de atrición como método de exfoliación, se sigue el procedimiento descrito en la Sección 3.1.1.4 de esta memoria.

Para conocer las concentraciones de nanoplaquetas de grafeno en cada muestra tomada con este método, empleando espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1), debe en primer lugar establecerse la relación adecuada entre absorbancia y concentración mediante la ley de Lambert-Beer (Eq. 3.19), para lo que es necesaria la determinación del coeficiente de extinción ε para este caso particular de exfoliación por molienda de atrición y que, como se ha indicado en la Sección 4.1.1.1 de este Capítulo, es a efectos prácticos asimilable al coeficiente de absorción α .

En la determinación del coeficiente de absorción, se toma un volumen conocido de suspensión de nanoplaquetas de grafeno tras 5 horas de exfoliación y se seca a 80°C , calculándose la concentración de sólidos en la muestra (FLG y SDS) por pesada en balanza analítica. A continuación se realiza una termogravimetría sobre el residuo seco (Sección 3.1.2.3), de tal manera que se puede conocer la concentración real de FLG en la suspensión, descartando la contribución del SDS, que se elimina en el tratamiento térmico durante el análisis ATD-TGA. Conocida esa concentración (C), se realizan diluciones de la suspensión de partida, de tal manera que se establecen distintas concentraciones. Acto seguido, se determina la absorbancia (A) de cada una de las muestras preparadas y, con la

representación de los valores de A/l (siendo conocido el camino óptico $l = 1$ cm) frente a la concentración de FLG, el ajuste lineal de los datos permite determinar el valor del coeficiente de absorción, como la pendiente de la recta de ajuste, según lo indicado por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

Para el cálculo del coeficiente de absorción en este caso de exfoliación mediante molienda de atrición, los datos de concentración y absorbancia empleados se recogen en la Tabla 4.18. En la Fig. 4.34 puede verse el ATD-TGA realizado sobre el residuo seco de una muestra de suspensión obtenida con este método, que permite conocer la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la muestra.

Por secado de volúmenes conocidos (10 y 20 ml) y pesada en balanza analítica, se calcula una concentración del residuo seco de la suspensión de 0,6441 g/l.

El residuo seco se somete a ATD-TGA, y se comprueba la pérdida de peso en el rango de temperatura aproximado 200 °C – 450 °C, que coincide con la descomposición del SDS, de tal forma que se pueda conocer la concentración de FLG en la suspensión.

Tabla 4.18- Datos de concentración y absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción de las suspensiones de FLG producidas con el molino de atrición.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Absorbancia</i>
5 horas de exfoliación (C5)	0,2991	4,2080
0,75-C5	0,2243	3,2649
0,5-C5	0,1495	2,0655
0,25-C5	0,0748	1,0920
Blanco	0	0,0430

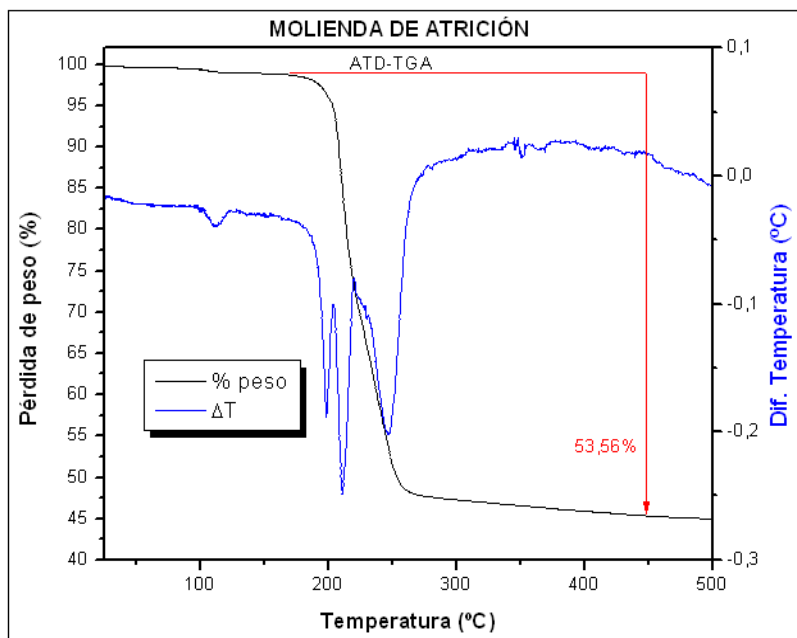


Fig. 4.34- ATD-TGA del residuo seco de una muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación mediante molienda de atrición. Puede observarse que existe una pérdida de peso del 53,56% en el rango aproximado de temperatura 200 °C – 450 °C, lo que permite determinar la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión.

De esta manera, si hay una pérdida del 53,56 % de la masa del residuo seco, puede deducirse que la concentración de FLG en la suspensión analizada es de:

$$C_{FLG} = 0,6441 \cdot (1 - 0,5356) = 0,2991 \text{ g/l}$$

Y realizadas las diluciones del 75%, 50% y 25%, se obtienen las siguientes medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

El valor de absorbancia del blanco se resta a los valores de absorbancia de cada muestra, y considerando un valor del camino óptico “*l*” de 1 cm, se construye la Fig. 4.35, gracias a la que se puede obtener el valor del coeficiente de absorción para este método:

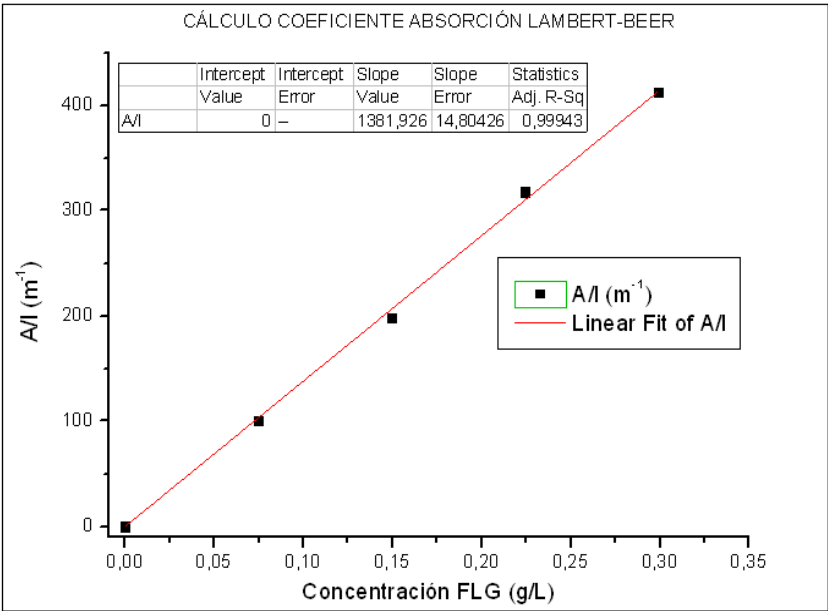


Fig. 4.35- Obtención del coeficiente de absorción de las nanoplaquetas de grafeno para la exfoliación mediante molienda de atrición. Puede comprobarse, a partir de la pendiente de la recta de ajuste para la ley de Lambert-Beer, que el coeficiente toma en este caso el valor de $\alpha = 1381,9 \text{ l/g}\cdot\text{m}$.

Una vez determinado el coeficiente de absorción ($\alpha = 1381,9 \text{ l/g}\cdot\text{m}$), puede conocerse la concentración de cualquier muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con este molino de atrición, simplemente midiendo su absorbancia.

De esta manera, se mide la absorbancia de muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación, y se calcula su concentración aplicando la ley de Lambert-Beer (Tabla 4.19). En todos los casos se considera la absorbancia medida sobre el blanco (medio de exfoliación), y su valor se corrige en todas la muestras.

Se trabaja, para evitar saturar el detector del espectrofotómetro, con un determinado nivel de dilución, que se indica para cada muestra, por lo que este factor debe considerarse también para el cálculo de la concentración a partir de las medidas de absorbancia. La

representación concentración de FLG frente a tiempo para este método de exfoliación se presenta en la Fig. 4.36.

Tabla 4.19- Datos de absorbancia y concentración calculada para las muestras obtenidas a distintos tiempos de exfoliación con el molino de atrición.

<i>Muestra a Tiempo (h)</i>	<i>Dilución</i>	<i>Absorbancia</i>	<i>Absorbancia corregida</i>	<i>Concentración (g/l)</i>
Blanco	-	0,0317	0	0
0,25 h	-	0,6551	0,6234	0,0451
0,5 h	1:5	0,1774	0,1457	0,0633
1 h	-	1,1974	1,1657	0,0844
2 h	-	3,0100	2,9783	0,2155
4 h	-	3,3040	3,2723	0,2368
6 h	1:3	2,4145	2,3828	0,6897
10 h	1:9	1,7035	1,6718	1,2098
14 h	1:10	1,6500	1,6183	1,2882

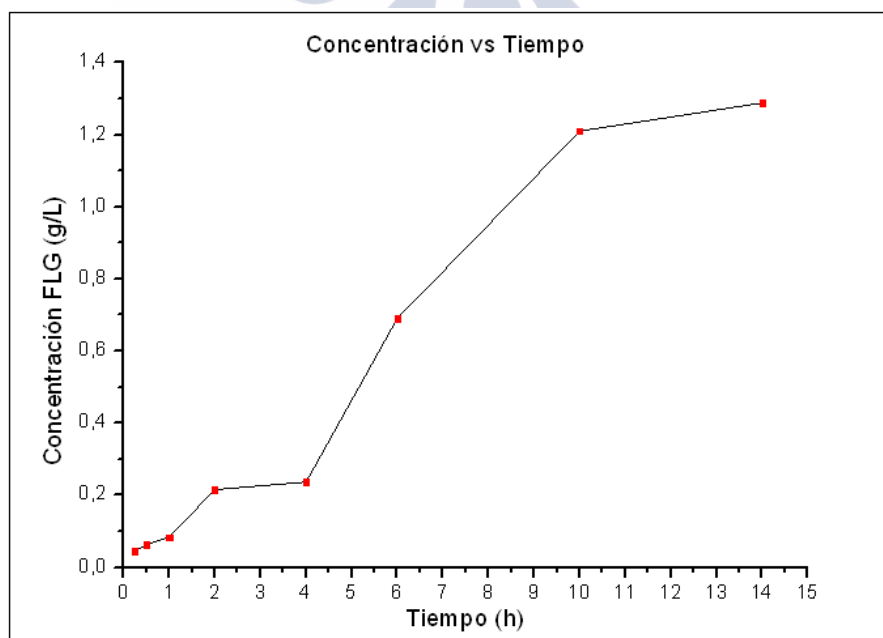


Fig. 4.36- Representación de la concentración de FLG frente al tiempo de exfoliación en el molino de atrición.

Puede observarse en la Tabla 4.19 y en la Fig. 4.36 que la máxima concentración de nanoplaquetas de grafeno, alcanzada tras 14 horas de exfoliación, es de 1,2882 g/l. Dividiendo cada concentración por el tiempo necesario en alcanzarla, y tomando el valor promedio para el ensayo, se obtiene que el molino de atrición produce 0,1108 g/l·h de nanoplaquetas de grafeno.

Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan sobre muestras de 700 ml, puede calcularse la tasa de producción de FLG (“Production Rate”, P_R) con este método de exfoliación a cada tiempo de muestreo, así como el valor medio, según:

$$P_R = \frac{C_{FLG} \cdot V}{t} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

Donde: C_{FLG} es la concentración de nanoplaquetas de grafeno, V es el volumen de medio de exfoliación y t es el tiempo de exfoliación.

Conocida la concentración inicial de grafito a exfoliar, que para todos los ensayos realizados en este trabajo es de 100 g/l, se puede calcular también el rendimiento de la exfoliación, entendido como el porcentaje en peso de grafito que se ha exfoliado a nanoplaquetas de grafeno.

Los resultados de la tasa de producción de FLG y el rendimiento para la molienda por atrición se presentan en la Tabla 4.20 y en la Fig. 4.37. En la Tabla 4.20 se recoge también el valor promedio de ambos parámetros para todo el ensayo, que presentará importancia a la hora de comparar de forma global los distintos métodos empleados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.20- Tasa de producción y rendimiento de FLG para el molino de atrición en el ensayo realizado, a cada tiempo de exfoliación y valor medio para todo el ensayo.

<i>Muestra</i>	<i>Tasa de Producción (mg/h)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
0,25 h	126,3198	0,0451
0,5 h	88,5853	0,0633
1 h	59,0501	0,0844
2 h	75,4336	0,2155
4 h	41,4399	0,2368
6 h	80,4681	0,6897
10 h	84,6865	1,2098
14 h	64,4101	1,2882
PROMEDIO	77,5492	0,4791

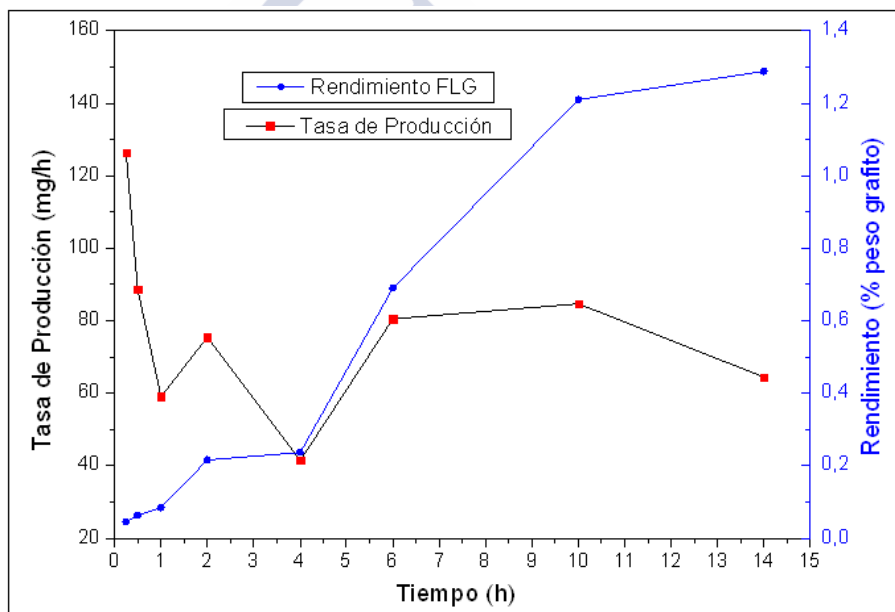


Fig. 4.37- Tasa de producción y rendimiento de la exfoliación de grafito a FLG con el molino de atrición empleado en este trabajo.

A la vista de la Fig. 4.37 puede comprobarse como, para el caso de la exfoliación en el molino de atrición, la tasa de producción presenta una evolución irregular, descendiendo desde los valores a tiempos muy cortos (< 1 h), y con fuertes aumentos y descensos en el

entorno de entre 2 y 6 horas de exfoliación, debido al valor de concentración obtenido a 4 horas. Por su parte, el rendimiento de exfoliación de grafito, que por utilizar concentraciones iniciales de 100 g/l de grafito, coincide en valores numéricos con la concentración de nanoplaquetas de grafeno obtenida a cada tiempo de muestreo, aumenta, como era de esperar, al aumentar el tiempo de aplicación de los ultrasonidos. La tendencia de ambas curvas y los valores alcanzados sugieren que, para la exfoliación por molienda de atrición, el mejor compromiso para la producción de FLG, desde el punto de vista del rendimiento y la tasa de producción, se alcanza para tiempos de entre 6 y 10 horas de molienda.

Considerando el cálculo realizado de la potencia transmitida al medio por el molino de atrición (128,387 W/l), puede obtenerse la concentración de FLG en función de la potencia empleada en la exfoliación.

El valor máximo para la mayor concentración obtenida de nanoplaquetas de grafeno en este caso es de 0,0100 g/W, y el valor promedio para todo el ensayo es de 0,0037 g/W.

Atendiendo a la energía aplicada durante cada tiempo de exfoliación, que indica el rendimiento energético del proceso, debe considerarse el tiempo al que se somete a la potencia del molino cada muestra, y la concentración que se alcanza a cada tiempo. Los resultados del análisis de rendimiento energético para el molino de atrición se presentan en la Tabla 4.21. Los valores promedios recogidos en esta Tabla se emplearán como método de comparación global de los rendimientos energéticos de todos los métodos de exfoliación aplicados (Sección 4.2.1).

Tabla 4.21- Energía aplicada para la exfoliación de grafito para cada muestra, y rendimiento energético de la producción de FLG en molino de atrición.

<i>Muestra</i>	<i>Energía aplicada (kJ)</i>	<i>Rendimiento energético (mg/kJ·l)</i>
0,25 h	115,5483	0,3904
0,5 h	231,0966	0,2738
1 h	462,1932	0,1825
2 h	924,3864	0,2331
4 h	1848,7728	0,1281
6 h	2773,1592	0,2487
10 h	4621,9320	0,2617
14 h	6470,7048	0,1991
PROMEDIO	2180,9742	0,2397

Además de todos los valores de concentración y rendimientos mencionados anteriormente, puede comprobarse en la Fig 4.38 que las suspensiones obtenidas por exfoliación mediante molienda de atrición presentan una elevada estabilidad, incluso después de un año de almacenamiento, con una reaglomeración y deposición de FLG mínima.

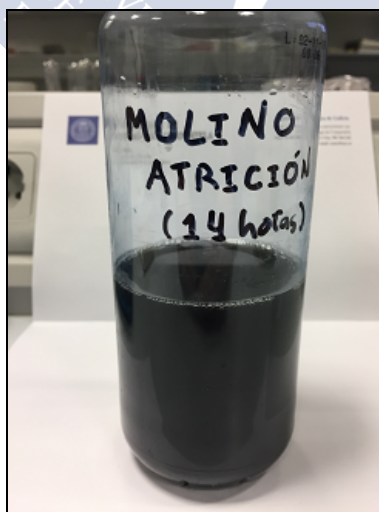


Fig. 4.38- Suspensión de nanoplaquetas de grafito en medio acuoso con presencia de surfactante, obtenida tras 14 horas de exfoliación de grafito por molienda de atrición. La suspensión se almacenó durante un año para comprobar su estabilidad.

4.1.4.3- Calidad del FLG

Para determinar la calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito en el molino de atrición, se aplican las técnicas de espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2), espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1) y microscopía electrónica de transmisión (Sección 3.1.5.3).

El procedimiento concreto a seguir y la aplicación concreta de cada técnica se detallan en la Sección 4.1.1.3 de este Capítulo.

La calidad del FLG obtenido en cada caso se determina en base a su grosor, es decir, el tamaño del apilamiento de monocapas de grafeno que forman la nanoplaqueta, a la longitud media de nanoplaqueta y al tipo y cantidad de defectos presentes en la estructura del grafeno. Todos estos valores se pueden estimar a partir de la información recogida en el espectro Raman de muestras depositadas de suspensión de nanoplaquetas de grafeno.

Una vez que se han determinado los parámetros de calidad de las nanoplaquetas de grafeno, se realiza una comprobación del nivel de exfoliación alcanzado y del aspecto que presenta el FLG depositado a partir de la suspensión. Para ello, se analiza el difractograma del residuo seco de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno y se realiza un estudio de microscopía TEM de gotas depositadas de la suspensión de FLG, para comprobar el nivel de agregación, las características superficiales e incluso el número de monocapas de grafeno distinguibles en algunas nanoplaquetas.

4.1.4.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG

Siguiendo el procedimiento para la obtención de espectros Raman de muestras de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, descrito en la Sección 3.1.2.2 de este trabajo, se obtuvo el espectro para las suspensiones de FLG obtenidas tras 14 h de exfoliación en el molino de atrición. El promedio de 10 medidas se recoge en la Fig. 4.39:

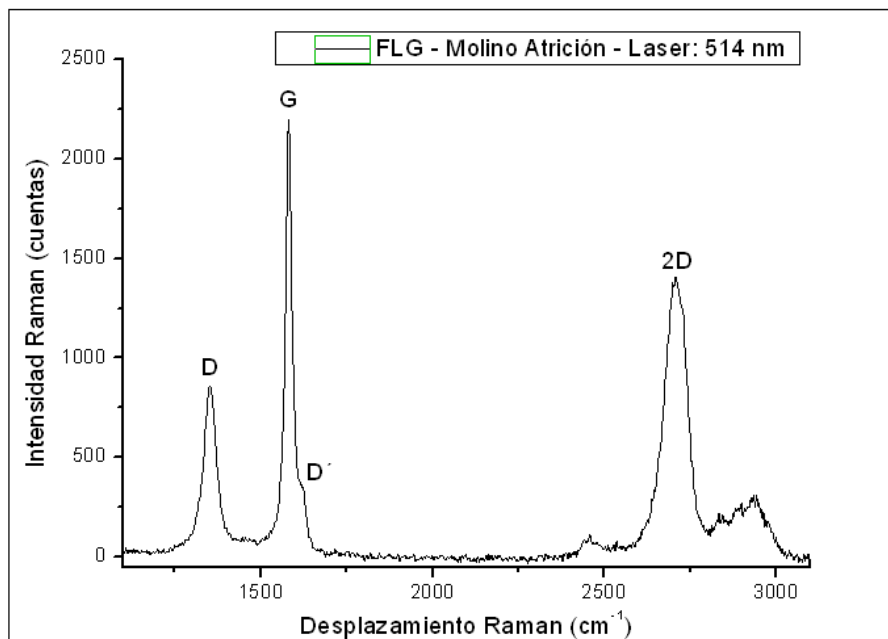


Fig. 4.39- Espectro Raman del FLG obtenido por exfoliación en el molino de atrición. Pueden apreciarse las bandas características D, G y 2D, así como un ligero hombro en la banda G, identificado habitualmente como banda D' y relacionado con el tipo de defectos presentes en las nanoplaquetas de grafeno.

Puede observarse que las nanoplaquetas de grafeno presentan un espectro característico, similar al de los materiales grafiticos (Sección 3.2.1), con tres bandas claramente distinguibles, las bandas D, G y 2D y un rasgo propio de los espectros de FLG, la banda D'.

En el caso particular del empleo de la molienda de atrición como técnica de exfoliación, atendiendo a los datos del espectro Raman y siguiendo el análisis y razonamiento ya desarrollado para el baño de ultrasonidos en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, se obtiene un valor del ratio $I_D/I_{D'}$ de 3,02, por lo que puede asegurarse la ausencia significativa de defectos basales o de tipo sp^3 en la red de átomos de carbono.

El ratio entre las intensidades de la banda asociada a la presencia de defectos en la estructura (banda D) y la banda G, ampliamente utilizado para valorar el nivel de desorden en estructuras tipo grafeno,

se calcula a partir de los datos de la espectroscopía Raman y tiene un valor de $I_D/I_G = 0,36$.

Gracias a la Eq. 4.2 y según la justificación presentada en la ya mencionada Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, puede estimarse, a partir de la información dada por los espectros Raman del FLG y del grafito de partida empleado (Sección 3.2.1), el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas. Para este caso de exfoliación mediante sonda de ultrasonidos, el valor obtenido es $\langle L \rangle \approx 0,542 \mu\text{m}$.

Para la determinación del grosor promedio de las nanoplaquetas, entendido como el número de monocapas de grafeno apiladas que conforman el FLG, se recurre al uso de dos métodos basados en el análisis del espectro Raman de las nanoplaquetas de grafeno y el grafito de partida, con especial atención a la banda 2D. En primer lugar, una estimación general del grado de exfoliación y el número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta se obtiene simplemente calculando el ratio de intensidades de las bandas 2D y G del FLG. Si bien este método es especialmente útil para diferenciar mono- y bicapas de grafeno, debido a la marcada variación del ratio I_{2D}/I_G en estos casos con respecto al resto de grosores de FLG, puede servir para tener una estimación del rango de monocapas que se presentan en las nanoplaquetas para apilamientos entre 3 y 10 monocapas. Valores del ratio $I_{2D}/I_G \sim 0,40 - 0,70$ se relacionan con grosores de entre 3 y 8 monocapas de grafeno por nanoplaqueta. En el caso de exfoliación mediante molienda de atrición, se tiene un valor del ratio $I_{2D}/I_G = 0,64$, por lo que se tendrán apilamientos en el rango de 5 a 7 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

Para confirmar este rango, y obtener un valor más preciso del grosor del FLG, se emplea el parámetro métrico M , desarrollado en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo y recogido en la ecuación Eq. 4.3, así como la ecuación Eq. 4.4 para el cálculo del número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta (N_G) a partir del valor conocido de M :

$$M = \frac{I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Donde: $I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medido en el desplazamiento Raman indicado por el pico 2D del espectro del grafito de partida empleado, $I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medida en el desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D del espectro del grafito de partida, e $I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito})$ e $I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})$ son las intensidades del espectro Raman medidas en el pico 2D y en un desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D.

$$N_G = 10^{0.84 \cdot M + 0.45 \cdot M^2} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

De esta forma, tomando los datos del espectro Raman promedio para la aplicación de la molienda de atrición como método de exfoliación, y con las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor del parámetro $M = 0,623$, lo que resulta en un valor aproximado de $N_G = 5$ monocapas de grafeno por nanoplaqueta, un valor que confirma el rango estimado por el ratio I_{2D}/I_G .

4.1.4.3.2- Análisis del difractograma de rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado

Atendiendo a los resultados dados por el análisis Raman de las nanoplaquetas obtenidas por exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante mediante molienda de atrición, parece claro que se ha conseguido un buen nivel de exfoliación, puesto que el grosor medio del FLG es de aproximadamente 5 monocapas por nanoplaqueta. Una forma de comprobar ese nivel de exfoliación pasa por realizar una espectroscopía de difracción de rayos X al residuo seco de la suspensión, y comprobar si ha disminuido significativamente la intensidad del pico grafitico (002) a $26,54^\circ$. La ausencia de una ordenación clara en los apilamientos de monocapas de grafeno irá acompañada de la desaparición de ese pico. Efectivamente, en la Fig. 4.40 puede comprobarse que la intensidad del pico grafitico

(002) es mínima, y puede suponerse por lo tanto que existe una ausencia global de reagregación, lo que indica también que la suspensión producida con este método es estable. Los picos claramente visibles a $\sim 4,52^\circ$ y $6,82^\circ$ se corresponden con la intercalación del SDS entre las capas de FLG. Esta intercalación se ve favorecida por el control de la tensión superficial en el medio debido a la presencia de etanol, y la estabilización de las nanoplaquetas, asistida por el surfactante, evita que exista una reagregación masiva, lo que resulta en la intensidad mínima mencionada del pico grafitico (002) en muestras depositadas gota a gota de la suspensión obtenida por exfoliación con sonda de ultrasonidos. El débil pico (002) que se muestra en el inset de la Fig. 4.40 se debe a la existencia un cierto nivel de reagrupamiento del FLG durante la deposición gota a gota de las muestras para DRX, y la aplicación de la ecuación de Scherrer indica dominios de aproximadamente 105 monocapas en esas nanoplaquetas, un valor claramente inferior a los dominios iniciales para el grafito, lo que permite suponer que ha existido exfoliación y posterior reagrupamiento del FLG. Esta deducción se ve reforzada por el hecho de que el pico (002) se encuentra ligeramente desplazado hacia menor ángulo que para el caso del grafito de partida ($26,49^\circ$ frente a $26,54^\circ$), indicando una distancia entre monocapas de grafeno marginalmente aumentada, así como por el hecho de que el pico (002) es más ancho que el del grafito de partida, lo que sugiere desorden en la dirección [001] de apilamiento de nanoplaquetas durante la reagregación.

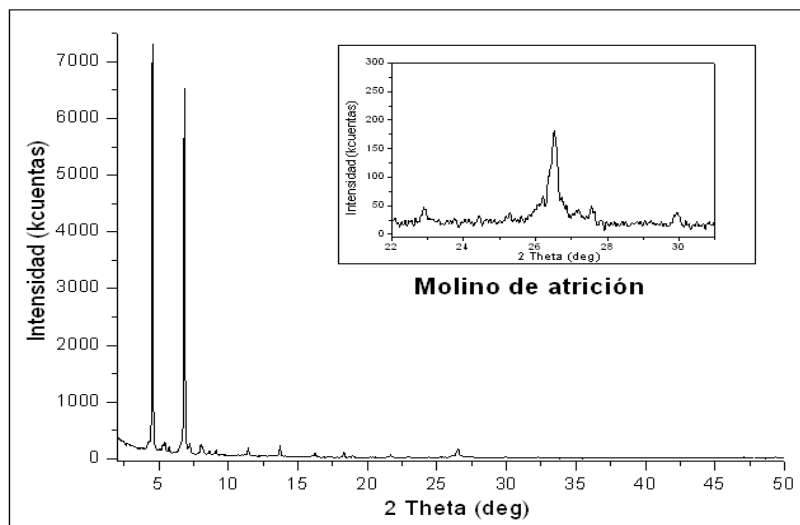


Fig. 4.40- Difractograma DRX de una muestra de suspensión de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por exfoliación mediante molienda de atrición, depositada gota a gota. En el inset de la figura se puede apreciar un zoom de la zona alrededor del pico grafítico (002). La débil intensidad de ese pico, su perfil anchado y su ligero desplazamiento de ángulo con respecto al grafito de partida son indicadores de que las nanoplaquetas no se han reagregado masivamente, hecho respaldado por la presencia de dos claros picos a $4,52^\circ$ y $6,82^\circ$, relacionados con la intercalación de SDS entre capas de FLG.

4.1.4.3.3- Análisis microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM

Para finalizar el análisis de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación en el molino de atrición, y una vez conocidas sus dimensiones medias y su nivel y tipo de defectos, se realiza un estudio de la morfología de las mismas en base a micrografías tomadas en el microscopio HR-TEM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.5.3. Ejemplos de micrografías realizadas sobre gotas depositadas de la suspensión pueden observarse en la Fig. 4.41. Se puede observar cierto nivel de reagregación en las muestras en todas las imágenes, en parte debido a la naturaleza del proceso de deposición y al lavado de la mayor cantidad posible de surfactante presente. Pueden identificarse nanoplaquetas de grafeno, algunas de las cuales presentan una

tendencia a doblarse y replegarse sobre sí mismas (Fig. 4.41c)), si bien, debido a la cantidad de pequeños fragmentos de FLG que se pueden encontrar en las muestras, puede comprobarse lo indicado por el análisis Raman, y es que este método de exfoliación conlleva una rotura excesiva con una consiguiente reducción considerable del tamaño lateral de las nanoplaquetas.

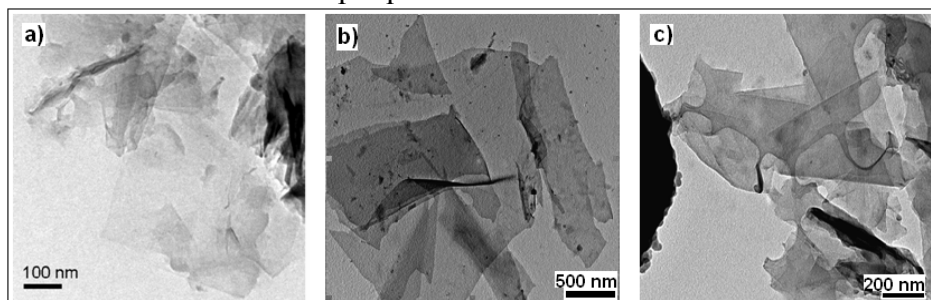


Fig. 4.41- Micrografías HR-TEM de muestras de nanoplaquetas de grafeno depositadas a partir de suspensiones obtenidas por exfoliación de grafito en el molino de atrición.

En la Tabla 4.22 se presentan, a modo de resumen, los principales parámetros determinados en los apartados anteriores, para las suspensiones de FLG obtenidas por exfoliación mediante molienda de atrición:

Tabla 4.22- Principales parámetros determinados para las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito mediante molienda de atrición.

Parámetro	Valor
Potencia transmitida al medio de exfoliación	128,387 W/litro
Coefficiente de absorción, α	1381,9 l/g·m
Concentración máxima de FLG (14 horas)	1,288 g/l
Tasa de producción (P_R) media	77,5492 mg/h
Rendimiento FLG promedio	0,4791 %
Producción FLG por W aplicado	0,0100 g/W
Rendimiento energético promedio	0,2397 mg/kJ·l
Ratio $I_D/I_{D'}$	3,02
Ratio I_D/I_G	0,36
$\langle L \rangle$	0,542 μm
Parámetro métrico M	0,623
N_G	5

4.2- COMPARATIVA DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE EXFOLIACIÓN UTILIZADOS

A continuación se presenta un análisis comparativo de los resultados obtenidos para los distintos métodos de exfoliación estudiados, tanto desde la perspectiva de la concentración de FLG y los rendimientos de producción y energéticos alcanzados, como desde el ángulo de la calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas en cada caso. Este análisis permitirá, en definitiva, elegir el o los métodos más adecuados para la producción de suspensiones de FLG de cara a la fabricación de composites con matriz de alúmina.

4.2.1- CONCENTRACIÓN, RENDIMIENTOS Y TASA DE PRODUCCIÓN DE FLG

La primera comparación a realizar entre los distintos métodos de exfoliación estudiados es la relativa a los coeficientes de absorción determinados en cada caso. El hecho de que las nanoplaquetas de grafeno producidas con cada método posean, como se puede comprobar en las Secciones correspondientes a la caracterización del FLG, distintos tamaños medios laterales, distinto nivel de defectos y distinto número de monocapas por nanoplaqueta sugiere que un único coeficiente de absorción (α) no puede ser aplicable para todos los casos, ya que cada conjunto de características particulares hará que, si bien dentro de un rango común, cada suspensión presente un comportamiento particular al incidir sobre ella la radiación, absorbiéndola en proporciones ligeramente distintas en cada caso.

En este sentido, Su y colaboradores, reportaron que el valor del coeficiente de absorción para suspensiones de nanoplaquetas de grafeno es dependiente de múltiples factores entre los que destacan el tamaño lateral de las nanoplaquetas, el número de monocapas por nanoplaqueta y el número y tipo de defectos o impurezas en la estructura del grafeno [159]. Efectivamente, que el coeficiente de absorción varía en función del método de exfoliación empleado y las características del FLG que el empleo de cada método conlleva, se ha comprobado en este trabajo, y se recoge en la Tabla 4.23:

Tabla 4.23- Coeficientes de absorción determinados en este trabajo para los cuatro métodos de exfoliación comparados.

Método de Exfoliación	Coeficiente de Absorción, α (l/g·m)
Baño de ultrasonidos	1419,2
Sonda de ultrasonidos	1687,3
Ultradispersión	1914,5
Molienda de atrición	1381,9

Basándose en los resultados del grupo de Su, las suspensiones producidas con métodos de exfoliación que tiendan a introducir más defectos topológicos en la estructura del grafeno, o que tiendan a producir FLG con menores tamaños laterales, deberían presentar valores más bajos de α . Para los cuatro métodos comparados en este trabajo, se cumple esta premisa, como puede apreciarse en la tabla 4.24:

Tabla 4.24- Relación entre los coeficientes de absorción determinados para cada método, el tamaño medio lateral del FLG y su nivel de defectos, establecido en función del ratio I_D/I_G , ordenados de forma creciente según el coeficiente de absorción.

Método de Exfoliación	Coeficiente de Absorción, α (l/g·m)	Tamaño medio lateral, $\langle L \rangle$ (μm)	Relación de intensidades Raman (I_D/I_G)
Molienda de atrición	1381,9	0,542	0,36
Baño de ultrasonidos	1419,2	0,797	0,26
Sonda de ultrasonidos	1687,3	0,981	0,22
Ultradispersión	1914,5	1,186	0,19

A la vista de la tabla, el coeficiente de absorción puede emplearse para obtener una estimación de la calidad del FLG producido. Así, la molienda de atrición, que presenta el menor valor de α de los cuatro métodos estudiados, parece introducir demasiados defectos de borde en el sistema, debido a la rotura excesiva de las nanoplaquetas, lo que se refleja en su menor tamaño medio lateral. La determinación del ratio I_D/I_G para el espectro Raman de las suspensiones producidas con

ese método corroboran esta suposición, puesto que su valor es el mayor de todos los métodos analizados. En el otro extremo se sitúa la ultradispersión, que, debido a que permite obtener dispersiones de FLG con el mayor tamaño medio lateral y el menor nivel de defectos, presenta el mayor valor del coeficiente de absorción.

Establecida la razón de la variación de los coeficientes de absorción para las suspensiones producidas con cada método, se realiza la comparación de los resultados de concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación para los cuatro equipos empleados. Las Figuras Fig. 4.42 y Fig. 4.43 recogen esa comparativa. En la primera se muestra la evolución de las concentraciones de nanoplaquetas de grafeno para cada método en todo el rango de tiempos empleado en los ensayos (0,25 a 14 horas). La Fig. 4.43 presenta los valores para tiempos inferiores a cuatro horas de exfoliación, con especial detalle a las primeras dos horas. La Tabla 4.25 recoge los datos de concentración para cada tiempo de muestreo considerando cada uno de los métodos empleados.

Tabla 4.25- Datos de concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación para los cuatro métodos estudiados.

Tiempo de Exfoliación (h)	Concentración FLG (g/l)			
	Baño de ultrasonidos	Sonda de ultrasonidos	Ultradispersión, Ultraturrax T50	Molienda de atrición
0,25 h	0,0020	0,0687	0,1644	0,0451
0,5 h	0,0134	0,1134	0,1868	0,0633
1 h	0,0161	0,1691	0,1906	0,0844
2 h	0,0268	0,2432	0,1961	0,2155
4 h	0,0436	0,4309	0,2222	0,2368
6 h	0,0525	0,5401	0,2345	0,6897
10 h	0,0901	0,6434	0,2418	1,2098
14 h	0,1455	1,0294	0,2584	1,2882

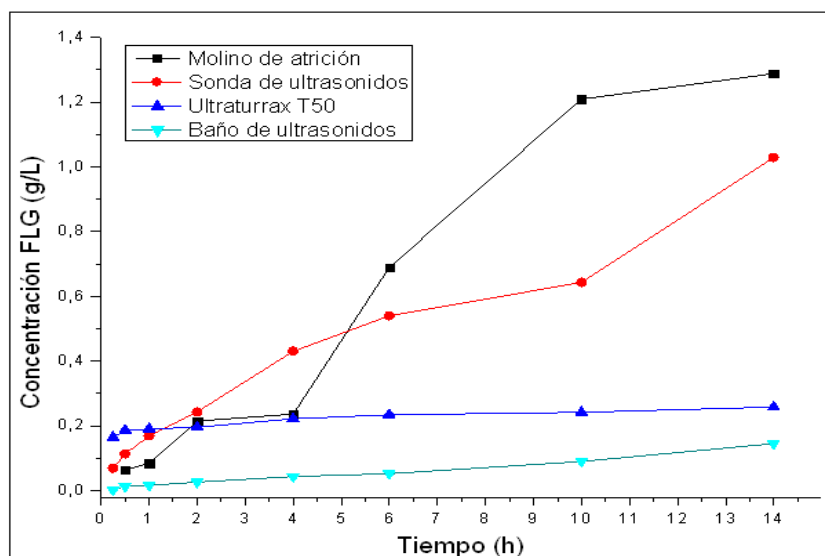


Fig. 4.42- Comparativa de los resultados de concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación entre 15 minutos y 14 horas para los cuatro métodos estudiados.

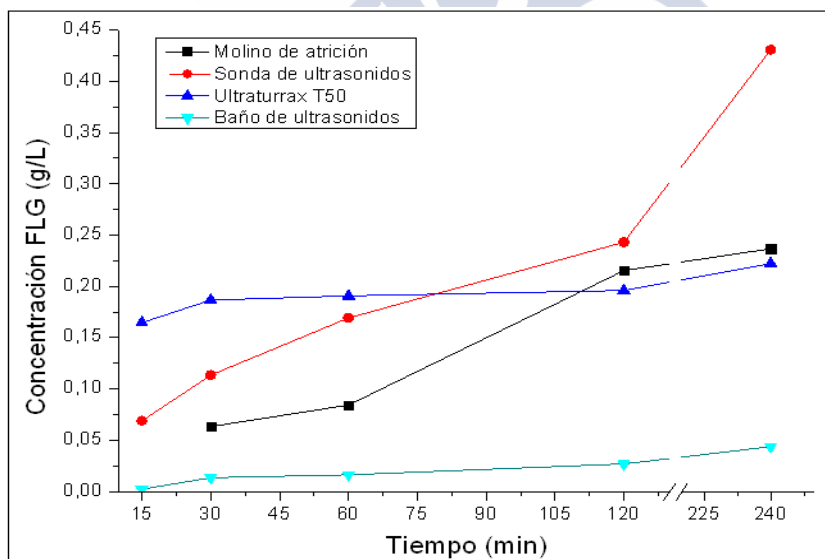


Fig. 4.43- Comparativa de los resultados de concentración de FLG frente a tiempo de exfoliación para tiempos cortos (< 4 horas) para los cuatro métodos estudiados.

Atendiendo a las máximas concentraciones alcanzadas, como se puede apreciar en la Fig. 4.42 y la Tabla 4.25, la exfoliación en el molino de atrición permite obtener la mayor concentración tras 14 horas de exfoliación con 1,29 g/l, un valor inferior a otros reportados para este mismo método de exfoliación [60]. El valor alcanzado en este trabajo es menor debido a la velocidad de giro relativamente baja seleccionada para el eje del molino. Una menor velocidad permite reducir la formación de espuma en el sistema y maximizar dentro de lo posibilidades de este método, la calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas.

Por su parte, y como era de esperar según los valores comúnmente reportados en la bibliografía [63], [64], la exfoliación en el baño de ultrasonidos ofrece la menor concentración de FLG, con 0,14 g/l tras 14 horas. Se requieren tiempos de sonicación mucho mayores para que un baño de ultrasonidos de baja potencia produzca concentraciones de nanoplaquetas de grafeno adecuadas para una producción escalable de materiales compuestos, un hecho que se ve acentuado por las bajas tasas de producción del baño de ultrasonidos (Fig. 4.44 y Tabla 4.26). Es por esto que, sin si quiera ahondar en la calidad del FLG obtenido, parece evidente que la ultrasonificación en baño de ultrasonidos no es un método adecuada para la exfoliación de grafito a nanoplaquetas de grafeno de cara a la fabricación de nanocomposites con matriz de alúmina según los requisitos establecidos en este trabajo.

La ultrasonificación con sonda permitió obtener concentraciones de 1,03 g/l tras 14 horas, ofreciendo además la ventaja operacional de no formar espuma en las dispersiones durante la exfoliación.

La ultradispersión, por su parte, ofrece suspensiones con concentración de FLG de 0,26 g/l tras 14 horas de exfoliación, un valor consistente con los reportados para esta técnica [33]. Como se puede apreciar en la Fig. 4.43, las dispersiones obtenidas mediante exfoliación por cizallamiento presentan la mayor concentración para tiempos hasta una hora (0,19 g/l) y este valor se ve solo ligeramente

incrementado con el aumento hasta 14 horas del tiempo de aplicación. La razón de este rápido aumento inicial de la concentración y su posterior estabilización fue dada por Doran [160], argumentando que la concentración de la suspensión aumenta rápidamente a medida que todo volumen del medio a exfoliar va pasando por primera vez por la combinación rotor-stator del equipo, y una vez que esto sucede, la concentración ya no aumenta drásticamente.

La sonda de ultrasonidos se presenta como el método que ofrece la segunda mayor concentración de FLG para tiempos inferiores a una hora (0,17 g/l), y el que claramente ofrece la mayor concentración para tiempos de aplicación entre 2 y 4 horas.

En la Fig. 4.44 se recoge la comparativa de la evolución de las tasas de producción de cada método de exfoliación a lo largo de las 14 horas de ensayo, y en la Tabla 4.26 se presentan los valores de tasa de producción máxima y promedio para cada técnica.

Tabla 4.26- Tasas de producción máxima y promedio para cada método de exfoliación empleado, ordenadas de manera decreciente

<i>Método de Exfoliación</i>	<i>Tasa de Producción máxima (mg/h)</i>	<i>Tasa de Producción Promedio (mg/h)</i>
Ultradispersión	526,2074	145,7306
Molienda de atrición	126,3198	77,5492
Sonda de ultrasonidos	109,9224	56,4002
Baño de ultrasonidos	0,2689	0,1294

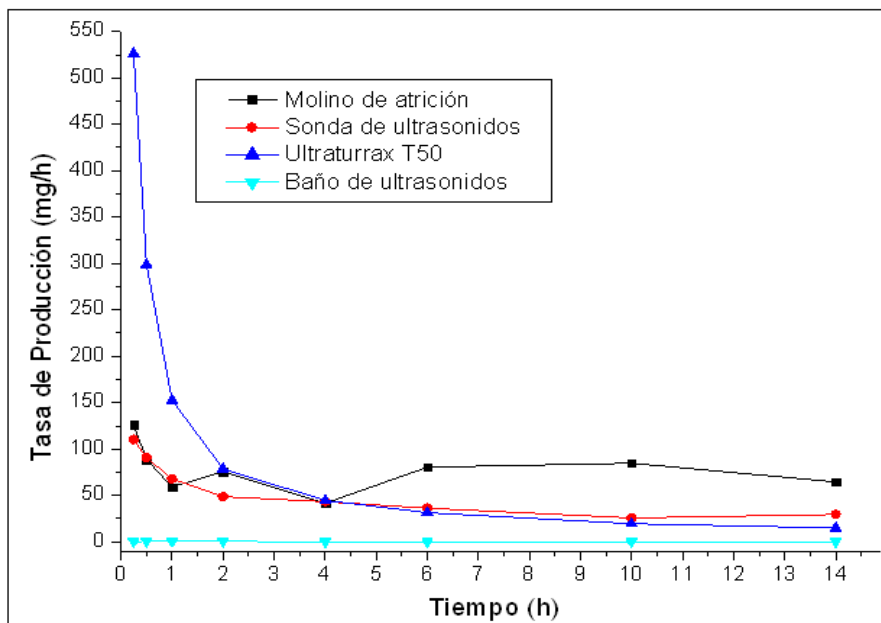


Fig. 4.44- Comparativa de las Tasas de producción de FLG de los cuatro métodos de exfoliación empleados.

A la vista de la Fig. 4.44, puede comprobarse que, para tiempos inferiores a 2 horas de exfoliación, la ultradispersión ofrece claramente la tasa de producción más elevada, lo que provoca que sea el método con la tasa de producción promedio más alta, pese a que, a tiempos superiores a 4 horas de ensayo, la sonda de ultrasonidos y el molino de atrición permiten obtener tasas superiores. La molienda de atrición presenta la segunda tasa de producción más elevada, lo que sumado al hecho de arrojar las más altas concentraciones de nanoplaquetas de grafeno a tiempos largos de exfoliación (> 6 horas) podría justificar la elección de este método para la obtención de suspensiones de FLG de cara a la fabricación de composites. No obstante, deben considerarse también los rendimientos energéticos del proceso y, especialmente, la calidad de las nanoplaquetas obtenidas, antes de poder tomar una determinación.

Para continuar con la comparativa de los resultados obtenidos para las técnicas de exfoliación empleadas, se analizan los datos de los

rendimientos de cada proceso, considerando la producción de FLG por Watio consumido y el rendimiento energético en cada caso.

Teniendo en cuenta la potencia aplicada al medio de exfoliación con cada método, calculada en cada caso según se indica en las Secciones correspondientes de este Capítulo (Secciones 4.1.1 a 4.1.4), se puede realizar una comparación de la producción de nanoplaquetas por Watio consumido. En la Tabla 4.27 se presentan los valores máximo y promedio de este parámetro:

Tabla 4.27- Producción de FLG por Watio aplicado, máxima y promedio, para cada método de exfoliación empleado, ordenadas por promedio decreciente

<i>Método de Exfoliación</i>	<i>Producción por Watio máxima (mg/W)</i>	<i>Producción por Watio Promedio (mg/W)</i>
Sonda de ultrasonidos	34,7	13,6
Ultradispersión	14,4	11,8
Baño de ultrasonidos	16,8	5,6
Molienda de atrición	10,0	3,7

La elevada potencia consumida por el molino de atrición provoca que su rendimiento de FLG por Watio aplicado sea la menor de todos los métodos comparados, incluso por debajo del baño de ultrasonidos, debido a la baja potencia acústica transmitida al medio en el caso de la sonicación en baño. Tanto la sonda de ultrasonidos como el Ultraturrax T50 ofrecen los rendimientos promedios por Watio aplicado más adecuados.

En la Tabla 4.28 se recoge el rendimiento energético de cada uno de los procesos analizados, así como la energía promedio consumida para cada método. Puede observarse que, nuevamente, la ultradispersión y la sonicación con sonda son los dos métodos con mejores rendimientos energéticos, muy superiores a los del baño de ultrasonidos y, especialmente, la molienda de atrición.

Tabla 4.28- Rendimiento energético máximo y promedio de FLG y energía promedio consumida durante la exfoliación con cada método estudiado en este trabajo, ordenados según rendimiento energético decreciente.

<i>Método de Exfoliación</i>	<i>Rendimiento Energético Máximo (mg/kJ·l)</i>	<i>Rendimiento Energético Promedio (mg/kJ·l)</i>	<i>Energía Promedio Consumida (kJ)</i>
Ultradispersión	10,1891	2,8218	304,6
Sonda de ultrasonidos	2,5700	1,3187	504,6
Baño de ultrasonidos	0,8624	0,4152	147,1
Molienda de atrición	0,3904	0,2397	2181,0

Analizadas la concentración de FLG producida con cada método, y los rendimientos alcanzados en cada caso, la ultradispersión y la sonda de ultrasonidos se perfilan como los dos métodos más eficientes, mientras que la molienda de atrición permite alcanzar las más altas concentraciones de nanoplaquetas de grafeno, si bien esto es a costa de emplear tiempos más elevados de exfoliación y consumir elevadas cantidades de energía en el proceso. Por su parte, el baño de ultrasonidos puede descartarse ya claramente como un método productivo o eficiente para la obtención de suspensiones de FLG de cara a la producción de composites, debido a las bajas concentraciones de nanoplaquetas de grafeno y tasas de producción que presenta.

El análisis comparativo de la calidad del FLG producido con cada método, que se realiza en la siguiente Sección de este Capítulo, permitirá reforzar el razonamiento para la elección, en la Sección 4.3, del método o métodos más apropiados para su uso en la obtención de dispersiones de nanoplaquetas de grafeno para la producción de los materiales compuestos cuyos resultados se presentan en la Sección 4.4 de este trabajo.

4.2.2- CALIDAD DE LAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

Como ya se ha mencionado anteriormente en esta memoria, la calidad del FLG se mide en base a una serie de parámetros, a saber, número medio de monocapas de grafeno por nanoplaqueta, tamaño medio lateral de las nanoplaquetas, cantidad y tipo de defectos en la

estructura del grafeno, nivel de exfoliación alcanzado y ausencia de reagregación masiva en las nanoplaquetas depositadas. El cálculo y la justificación de la determinación de cada uno de ellos se han realizado en las Secciones 4.1.1.3, 4.1.2.3, 4.1.3.3 y 4.1.4.3 de este trabajo para el baño de ultrasonidos, la sonda de ultrasonidos, la exfoliación por cizallamiento con el Ultraturrax T50 y la molienda de atrición, respectivamente. En la Tabla 4.29 se recoge la comparativa de los mencionados resultados de calidad de las nanoplaquetas de grafeno:

Tabla 4.29- Comparativa de los resultados de los principales parámetros indicadores de la calidad del FLG producido para los cuatro métodos de exfoliación estudiados, según orden decreciente de tamaño lateral medio y creciente de nivel de defectos en la estructura del grafeno.

Método de Exfoliación	Ratio I_D/I_D'	Ratio I_D/I_G	Ratio I_{2D}/I_G	$\langle L \rangle$ (μm)	N_G
Ultradispersión	4,02	0,19	0,51	1,186	3
Sonda de ultrasonidos	2,75	0,22	0,59	0,981	5
Baño de ultrasonidos	2,52	0,26	0,51	0,797	4
Molienda de atrición	3,02	0,36	0,64	0,542	5

En la Fig. 4.45 se comparan los espectros Raman obtenidos a partir de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno obtenidas con cada técnica de exfoliación y depositadas gota a gota, junto con el espectro Raman del grafito de partida. Puede comprobarse que, pese a presentar resultados ligeramente diferentes, todos los métodos de exfoliación producen nanoplaquetas de grafeno, fácilmente identificables por sus características bandas Raman. La naturaleza de FLG mencionada es especialmente detectable en la forma y posición de la banda 2D de las nanoplaquetas (Fig. 4.45b)) [157], y claramente puede verse como el FLG producido con todas las técnicas estudiadas presenta una banda 2D con forma diferenciada de la banda 2D del grafito de partida. Mientras para el grafito de partida esta podría ser descompuesta a su vez en dos bandas o picos, que en su unión forman el típico trazo de hombro y pico, las bandas 2D del FLG, especialmente para menos de cinco monocapas por nanoplaqueta, se pueden descomponer en tres o más componentes, que a la postre, en su unión, arrojan un trazo con un único pico y ausencia de hombro.

Además, existe un ligero desplazamiento hacia menores desplazamientos Raman para la banda 2D del FLG [153], lo que también se comprueba a la vista de la Fig. 4.45b). Todo esto permite afirmar claramente que todos los métodos, como se puede comprobar con los cálculos realizados en las Secciones 4.1.1.3, 4.1.2.3, 4.1.3.3 y 4.1.4.3, y como se recoge en la Tabla 4.29, producen nanoplaquetas de grafeno con cinco monocapas o menos de media por nanoplaqueta, pues a partir de este grosor, la banda 2D del FLG comienza a ser cada vez menos distinguible de la del grafito.

La presencia de defectos en la estructura del grafeno, que como se infiere de los valores de los ratios I_D/I_G de las nanoplaquetas obtenidas con cada técnica de exfoliación, y según se ha inferido en el desarrollo seguido para la definición de ese ratio (Sección 4.1.1.3.1), se ha de deber fundamentalmente a la presencia de defectos de borde en el FLG, que lógicamente aumentan al hacerlo la proporción de extremos en las nanoplaquetas, y por lo tanto tendrán más presencia cuanto menor sea el tamaño lateral del FLG, ya que el número de monocapas por nanoplaqueta, como puede comprobarse en la Tabla 4.29, es similar en todos los casos, con valores medios entre 3 y 5 monocapas de grafeno por nanoplaqueta. Efectivamente, puede observarse en la mencionada Tabla 4.29 como a menor tamaño lateral $\langle L \rangle$, mayor es el ratio I_D/I_G , que se relaciona directamente con el nivel global de defectos en el FLG.

A la vista de los resultados de calidad de las nanoplaquetas de grafeno recogidos en la Tabla 4.29, la ultradispersión se perfila como el método de exfoliación que produce FLG con los valores más adecuados de grosor y tamaño lateral medio, puesto que permite obtener las nanoplaquetas con menor número medio de monocapas de grafeno y con mayor tamaño lateral, además de presentar el menor ratio I_D/I_G . Considerando un compromiso entre grosor y tamaño lateral, la sonda de ultrasonidos, con 5 monocapas por nanoplaqueta y 0,981 μm de longitud media puede considerarse el segundo mejor mecanismo de exfoliación según la calidad del FLG. La molienda de atrición, por su parte, provoca una ruptura excesiva de las

nanoplaquetas, lo que le lleva a producir suspensiones con un tamaño lateral de 0,542 μm , menos de la mitad del tamaño que ofrece la ultradispersión. Con 5 monocapas por nanoplaqueta, la molienda de atrición produce indudablemente FLG, y en ciertas aplicaciones su menor tamaño lateral podría incluso ser deseable. Sin embargo, para la fabricación de composites, y teniendo en cuenta el tamaño de grano de la alúmina a emplear, se requieren nanoplaquetas con tamaños medios en torno a una micra, por lo que la calidad del FLG producido por el molino de atrición en este sentido no es adecuado. Los resultados de calidad del FLG obtenido en el baño de ultrasonidos son intermedios entre los comentados para los otros métodos, si bien en el caso de este método, como ya se ha indicado, el principal problema reside en los bajos rendimientos y tasas de producción que ofrece.

Como se puede comprobar en la Fig. 4.46a), todas las dispersiones producidas, una vez depositadas gota a gota y analizadas en DRX, presentan una ausencia significativa de pico grafitico (002) a $26,5^\circ$. Este hecho confirma que se ha llevado a cabo una buena exfoliación del grafito y que el FLG que permanece, incluso una vez depositado, no posee tendencia mayoritaria a la reagregación, debido fundamentalmente a la presencia del SDS, que se adsorbe e intercala adecuadamente entre nanoplaquetas de grafeno, como se puede apreciar por la presencia de los dos picos a $4,5^\circ$ y $6,8^\circ$ [158]. La Fig. 4.46b) permite detectar que sí existe un pequeño pico (002), debido a un cierto nivel de aglomeración de las nanoplaquetas por el propio proceso de deposición gota a gota previo al análisis. Incluso en la presencia de esos picos grafiticos de pequeña intensidad se puede apreciar, debido a su anchura y ángulo de pico con respecto al pico (002) del grafito de partida, que existe desorden en la dirección [001], atribuible a la reagregación desordenada de nanoplaquetas que fueron exfoliadas pero durante la deposición experimentan un ligero nivel de deposición. En cualquier caso, parece evidente que el nivel de exfoliación es adecuado y las dispersiones producidas son estables con todos los métodos estudiados, no pudiendo distinguirse en este sentido un método más eficiente que los demás.

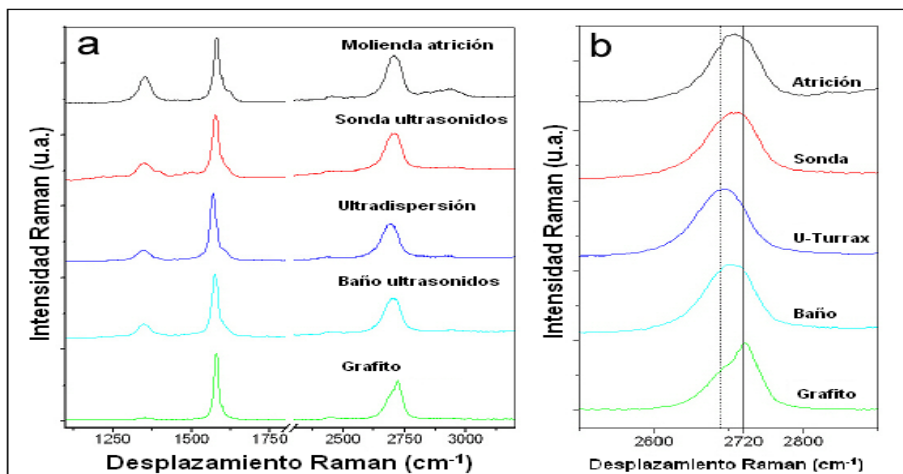


Fig. 4.45- a) Comparativa de los espectros Raman del grafito de partida y del FLG depositado a partir de dispersiones producidas con cada uno de los métodos estudiados, normalizados al valor del pico de la banda G. El aumento de la banda D con respecto al grafito es directamente relacionable con el nivel de defectos introducidos por los procesos de exfoliación. b) Magnificación de las bandas 2D de los espectros de la Fig. 4.45a). Las líneas verticales son las empleadas para la obtención del parámetro métrico M . Se puede apreciar una clara evolución de la banda 2D en forma y desplazamiento Raman del pico para el FLG con respecto al grafito de partida, evidenciando la presencia de nanoplaquetas de grafeno en todas las dispersiones producidas.

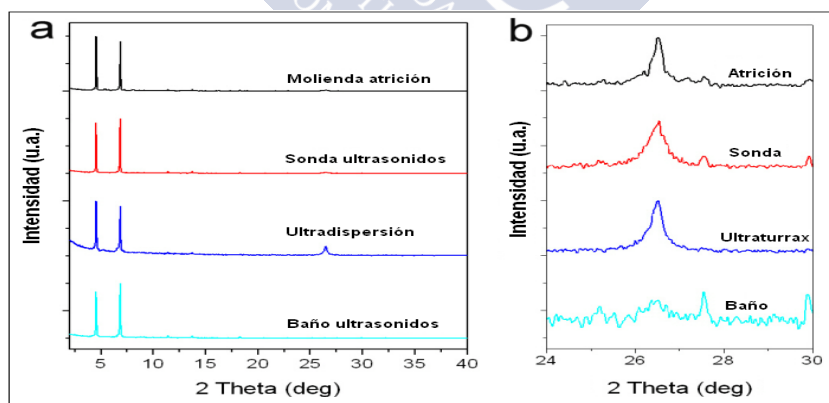


Fig. 4.46- a) Comparativa de los difractogramas de muestras de suspensiones depositadas gota a gota obtenidas con cada uno de los métodos analizados y b) Comparación de las zonas de los difractogramas de la Fig. 4.46a) alrededor del pico grafitico (002) para todos los métodos de exfoliación considerados.

4.3-SELECCIÓN DEL MÉTODO DE EXFOLIACIÓN DE CARA A LA PRODUCCIÓN DE COMPOSITES

Atendiendo a los resultados obtenidos de concentración, rendimientos, tasa de producción y calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas con cada uno de los métodos de exfoliación analizados (Sección 4.1 de este Capítulo) y la comparativa de los mismos (Sección 4.2), se lleva a cabo la elección razonada de un método de exfoliación para la obtención de suspensiones de FLG con el objetivo de fabricar composites de matriz de alúmina y poder evaluar si esas nanoplaquetas producidas son adecuadas para actuar como fase reforzante, qué efecto tienen en los materiales compuestos y qué mecanismos de refuerzo, de ser el caso, presentan.

Considerando los rendimientos, concentración, tasa de producción y calidad de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas y analizadas en las Secciones anteriores para cada método de exfoliación, se puede determinar que la ultradispersión o exfoliación por cizallamiento y la ultrasonificación con sonda son los dos mejores métodos para la exfoliación de grafito en las condiciones establecidas en este trabajo. La molienda de atrición permite alcanzar la concentración más elevada, pero sus rendimientos energéticos indican que esta concentración se alcanza a costa de emplear una gran cantidad de energía en el proceso, lo que a la postre, como se puede ver en el análisis Raman correspondiente, se traduce en la producción de nanoplaquetas con un tamaño lateral medio menor que el de las dos mejores técnicas mencionadas, además de un grosor ligeramente mayor. Esto sugiere que la energía puesta en juego en el molino de atrición produce una rotura excesiva de las nanoplaquetas de grafeno, sin mejorar su exfoliación, puesto que con menores energías aplicadas tanto la sonda de ultrasonidos como especialmente la ultradispersión con el Ultraturrax T50 consiguen menor número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta, sin producir tanta rotura y tanto nivel de defectos en el FLG. El baño de ultrasonidos, como ya se ha indicado en la comparativa de resultados de los métodos, no ofrece una calidad

de las nanoplaquetas suficiente como para compensar las bajas concentraciones y rendimientos obtenidos en los tiempos considerados (< 14 horas).

A la hora de comparar la ultradispersión y la sonicación con sonda, la primera tiene la ventaja en términos de calidad del FLG producido, con tamaños laterales medios más elevados y ligeramente menor número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta, así como en términos de rendimiento energético del proceso de exfoliación. Además, para tiempos de producción cortos (< 2 horas) también ofrece mejor concentración de nanoplaquetas, rendimiento de FLG y tasas de producción. Operacionalmente, la exfoliación por cizallamiento ofrece una mejor escalabilidad que la ultrasonicación. Por su parte, la sonicación con sonda posee la ventaja en términos de rendimiento de FLG, concentración e incluso tasas de producción una vez que el tiempo de exfoliación comienza a aumentar (> 2 horas), además de presentar alguna condición operacional favorable, especialmente la no formación de espuma en el medio de exfoliación.

Puede comprobarse, por lo tanto, que los dos mejores métodos de entre los cuatro analizados poseen ventajas e inconvenientes comparativos entre ellos. Parece evidente que si la ultradispersión ofreciese valores absolutos de concentración de FLG más elevados y similares a los ofrecidos por la sonicación con sonda o la molienda de atrición, sería indudablemente el mejor método para las condiciones analizadas en este trabajo. Por su parte, si la aplicación de ultrasonidos con sonda ofreciese sus mejores resultados a tiempos más cortos y por lo tanto fuese un proceso más eficiente energéticamente, o si la calidad de las nanoplaquetas obtenidas fuese claramente superior a la de los otros métodos analizados, sería claramente el mejor método de los estudiados.

A la vista de esta situación, e intentando aprovechar las ventajas que ofrecen ambos métodos, se decide emplear una combinación de los dos para la producción de las suspensiones de FLG que se utilizarán para la fabricación de composites con matriz de alúmina. La idea radica en que, si en vez de partir de una suspensión de grafito, se parte de una suspensión de FLG ultrasonificada durante un período no excesivo de tiempo, se debería poder aumentar su concentración y la

calidad de las nanoplaquetas de grafeno aplicándole un tiempo breve de exfoliación por cizallamiento, de tal forma que, para un tiempo total de exfoliación considerado, la suma de los dos procesos de producción ofrezca una mayor concentración y rendimiento que cada uno de ellos aplicado por separado durante ese mismo tiempo total.

De esta manera, se selecciona como método combinado al formado por 4 horas de ultrasonificación con sonda, seguido de una hora de exfoliación por cizallamiento, cada proceso individual aplicado exactamente en las mismas condiciones operacionales que cuando fueron analizados individualmente. El tiempo de ultradispersión fue seleccionado teniendo en cuenta la representación concentración de FLG frente a tiempo de aplicación para esta técnica (Fig. 4.28) que indica que, tras una hora de exfoliación por cizallamiento, la concentración ha alcanzado cerca del 75% de su valor máximo. La sonicación con sonda se seleccionó como primera etapa del método combinado ya que así se elimina la necesidad de permitir un tiempo para el desespumado entre etapas. Una vez definido este método combinado, se comprueban y analizan los resultados que ofrece, y que se presentan en la siguiente Sección de este Capítulo, para determinar si efectivamente es recomendable su empleo para la producción de suspensiones de FLG de cara a la fabricación de composites con matriz de alúmina.

4.3.1- MÉTODO COMBINADO DE OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES DE NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

Al igual que se ha seguido para cada una de las técnicas de exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante estudiadas en este trabajo, se obtienen y analizan los resultados de concentración, rendimientos y calidad del FLG obtenido con el método combinado definido. En este caso, puesto que los tiempos de aplicación de cada etapa y por lo tanto del método en sí ya están determinados, no se busca conocer la evolución de los parámetros con el tiempo, sino conocer la concentración, rendimientos y calidad de este método para compararlo con los ofrecidos para ese tiempo de

exfoliación por las demás técnicas individuales, y especialmente las dos que lo conforman.

4.3.1.1- Potencia transmitida al medio de exfoliación

La potencia a la que se somete el medio de exfoliación en el caso del método combinado depende de la etapa del mismo que se esté aplicando. Es necesario conocer el volumen de medio que se empleará en los ensayos, que se fija en 500 ml. Este volumen se encuentra, como se indicó en la Sección 3.1.1.2.2, en el límite indicado por el fabricante de la sonda de ultrasonidos utilizada para un funcionamiento adecuado de la misma, pero volúmenes inferiores no pueden ser empleados con el Ultraturax T50 sin riesgo de calentamiento y desgaste de los cojinetes de eje del equipo, que deben estar sumergidos en líquido durante su funcionamiento para reducir la fricción.

Determinado el volumen de medio de exfoliación, la potencia transmitida durante la etapa de ultrasonificación con sonda se establece tomando el valor calculado con el método calorimétrico en la Sección 4.1.2.1 y recalculando para el volumen de medio de exfoliación en este caso particular. La sonda de ultrasonidos ofrece potencias de 29,702 W/l, por lo que, para 500 ml, se ponen en juego 14,851 W.

En la etapa de ultradispersión, sabiendo, como se determinó en la Sección 4.1.3.1, que el Ultraturax transmite al medio una potencia de 17,932 W/l, se aplica al medio, para 500 ml, una potencia de 8,966 W.

De manera global, considerando que en el método combinado se tiene un 75% de tiempo de sonicación y un 25% de tiempo de ultradispersión, la potencia promedio aplicada en el proceso total es $P_{combinado} = 26,760$ W/litro.

4.3.1.2- Concentración de FLG

Para la determinación de la concentración de FLG alcanzada al aplicar el método combinado, y poder emplear espectroscopía UV-Vis (Sección 3.1.2.1) para el cálculo rápido de la concentración de cada muestra, debe en primer lugar establecerse la relación adecuada entre absorbancia y concentración mediante la ley de Lambert-Beer (Eq. 3.19), para lo que es necesaria la determinación del coeficiente de

extinción ε para este caso particular de exfoliación con el método combinado, y que como se ha indicado en la Sección 4.1.1.1 de este Capítulo, es a efectos prácticos asimilable al coeficiente de absorción α .

Para la determinación del coeficiente de absorción, se toma un volumen conocido de suspensión de nanoplaquetas de grafeno tras 5 horas de exfoliación y se seca a 80 °C, calculándose la concentración de sólidos en la muestra (FLG y SDS) por pesada en balanza analítica. A continuación se realiza una termogravimetría sobre el residuo seco (Sección 3.1.2.3), de tal manera que se puede conocer la concentración real de FLG en la suspensión, descartando la contribución del SDS, que se elimina en el tratamiento térmico durante el análisis ATD-TGA. Conocida esa concentración (C), se realizan diluciones de la suspensión de partida, de tal manera que se establecen distintas concentraciones. Para evitar la saturación del detector del espectrofotómetro, todas las muestras preparadas cuentan con una dilución inicial 1:2, es decir, las concentraciones son 3 veces menores que las originales, y como las absorbancias también se ven modificadas en esa proporción, podrá calcularse directamente el coeficiente de absorción. Acto seguido se determina la absorbancia (A) de cada una de las muestras preparadas y, con la representación de los valores de A/l (siendo conocido el camino óptico $l = 1$ cm) frente a la concentración de FLG, el ajuste lineal de los datos permite determinar el valor del coeficiente de absorción, como la pendiente de la recta de ajuste, según lo indicado por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot C \cdot l \quad [\text{Eq. 3.19}]$$

Para la determinación del coeficiente de absorción en este caso de exfoliación con el método combinado, los datos de concentración y absorbancia empleados se recogen en la Tabla 4.30. En la Fig. 4.47 puede verse el ATD-TGA realizado sobre el residuo seco de una muestra de suspensión obtenida con este método, que permite conocer la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la muestra.

Por secado de volúmenes conocidos (10 y 20 ml) y pesada en balanza analítica, se calcula una concentración del residuo seco de la suspensión de 0,8496 g/l.

El residuo seco se somete a ATD-TGA, y se comprueba la pérdida de peso en el rango de temperatura aproximado 200 °C – 450 °C, que coincide con la descomposición del SDS, de tal forma que se pueda conocer la concentración de FLG en la suspensión.

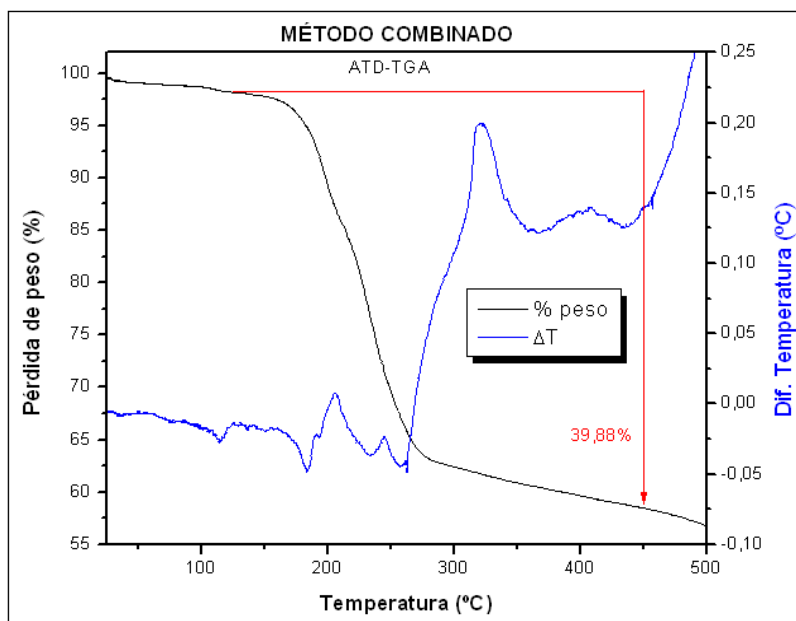


Fig. 4.47- ATD-TGA del residuo seco de una muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con el método combinado. Puede observarse que existe una pérdida de peso del 39,88% en el rango de temperatura aproximado 200 °C – 450 °C, lo que permite determinar la concentración real de nanoplaquetas de grafeno en la suspensión.

De esta manera, si hay una pérdida del 39,88% de la masa del residuo seco, puede deducirse que la concentración de FLG en la suspensión analizada es de:

$$C_{FLG} = 0,8496 \cdot (1 - 0,3988) = 0,5108 \text{ g/l}$$

Y realizadas las diluciones, primero 1:2 en la suspensión original de FLG cuya concentración es ahora conocida, y luego de esta a su vez del 75%, 50% y 25%, se obtienen las siguientes medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 4.30- Datos de concentración y absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción de las suspensiones de FLG producidas con el método combinado.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Absorbancia</i>
5 horas de exfoliación (C5)	0,1703	4,1619
0,75-C5	0,1277	3,1381
0,5-C5	0,0851	2,0893
0,25-C5	0,0426	1,1029
Blanco	0	0,0346

El valor de absorbancia del blanco se resta a los valores de absorbancia de cada muestra, y considerando un valor del camino óptico “l” de 1 cm, se construye la Fig. 4.48, gracias a la que se puede obtener el valor del coeficiente de absorción para este método combinado:

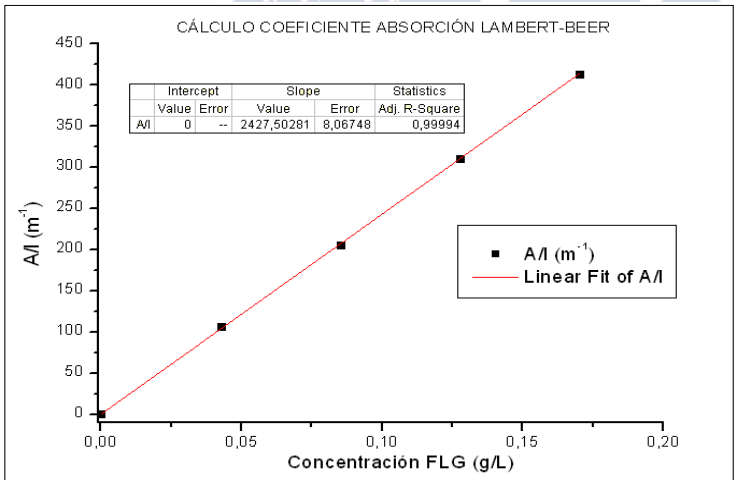


Fig. 4.48- Obtención del coeficiente de absorción de las nanoplaquetas de grafeno para la exfoliación mediante el método combinado. Puede comprobarse, a partir de la pendiente de la recta de ajuste para la ley de Lambert-Beer, que el coeficiente toma en este caso el valor de $\alpha = 2427,5 \text{ l/g}\cdot\text{m}$.

Una vez determinado el coeficiente de absorción ($\alpha = 2427,5$ l/g·m), puede conocerse la concentración de cualquier muestra de suspensión de FLG obtenida por exfoliación con el método combinado, simplemente midiendo su absorbancia. El valor del coeficiente de absorción es mayor que el de cualquiera de los dos métodos individuales que lo componen, y de hecho es mayor que el de cualquier método estudiado en este trabajo. Este resultado sugiere que, posiblemente, las nanoplaquetas de grafeno producidas con este método presenten mayor grosor que las obtenidas tras la exfoliación con los métodos individuales. Esto se comprobará con el análisis del espectro Raman del FLG, pero debe tenerse en todo caso presente el hecho de que este método y sus nanoplaquetas se están evaluando tras cinco horas totales de exfoliación, mientras que los resultados de espectroscopía Raman para los métodos individuales se obtenían tras 14 horas de exfoliación.

Tras realizar el análisis de 10 muestras de suspensiones obtenidas con el método combinado, se comprueba que la concentración media que ofrece esta técnica es de $C_{FLG} = 0,5061$ g/l. Este valor es superior a la concentración calculada tanto para la ultrasonificación con sonda (0,4855 g/l) como para la ultradispersión (0,2284 g/l), aplicados durante las mismas 5 horas que en total engloba el método combinado. Esto indica que la aplicación de las dos etapas del método combinado mejora la producción de nanoplaquetas de grafeno con respecto a los dos métodos individuales por separado.

Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan sobre muestras de 500 ml, puede calcularse la tasa de producción de FLG ("Production Rate", P_R) con este método de exfoliación, según:

$$P_R = \frac{C_{FLG} \cdot V}{t} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

Donde: C_{FLG} es la concentración de nanoplaquetas de grafeno, V es el volumen de medio de exfoliación y t es el tiempo total de exfoliación.

De esta forma, se calcula una tasa de producción para el método combinado de 50,61 mg/h. Esta tasa es superior tanto a la que ofrece la sonda de ultrasonidos (39,55 mg/h) como a la que presenta la exfoliación por cizallamiento (37,86 mg/h) para las mismas 5 horas de exfoliación que supone la aplicación del método combinado.

Considerando el cálculo realizado de la potencia transmitida al medio durante la exfoliación con el método combinado (26,760 W/l), puede obtenerse la producción de FLG en función de la potencia aplicada. El resultado obtenido es de 0,01891 g/W. Este valor es, para cinco horas totales de exfoliación, superior al ofrecido por cada uno de los métodos individuales usados en ese mismo período de tiempo, con 0,01635 g/W para la sonda de ultrasonidos y 0,01273 g/W para el Ultraturrax T50.

Conocida la energía que se aplica en cada etapa del método combinado (4 horas de ultrasonificación con sonda y 1 hora de ultradispersión), puede calcularse el rendimiento energético del proceso de exfoliación con el método combinado, puesto que la concentración de FLG es sabida. El método implica una aplicación de energía de 492,2640 kJ, por lo que el rendimiento energético será de 1,0281 mg/kJ·l. Comparando este valor con los ofrecidos por la sonda de ultrasonidos y la ultradispersión tras cinco horas de aplicación de cada una de estas técnicas, 0,9247 mg/kJ·l y 0,7330 mg/kJ·l respectivamente, se obtiene un rendimiento energético más favorable para el método combinado que para cada uno de los métodos individuales por separado.

Como era de esperar, la estabilidad de las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación con el método combinado es muy elevada, incluso después de un año de almacenamiento, con una reaglomeración y deposición de FLG mínima, como puede observarse en la Fig. 4.49.

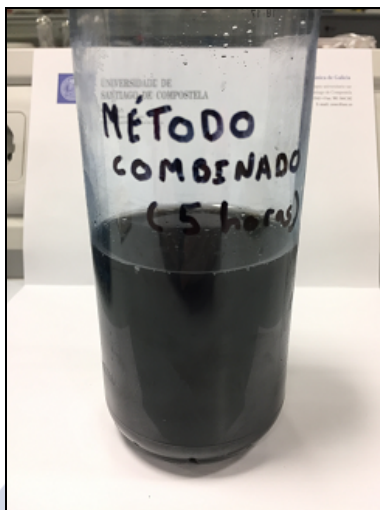


Fig. 4.49- Suspensión de nanoplaquetas de grafeno en medio acuoso con presencia de surfactante, obtenida tras 5 horas de exfoliación de grafito con el método combinado. La suspensión se almacenó durante un año para comprobar su estabilidad.

4.3.1.3- Calidad del FLG

Para determinar la calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas por la exfoliación de grafito con el método combinado, se aplican las técnicas de espectroscopía Raman (Sección 3.1.2.2), espectroscopía de difracción de rayos X (Sección 3.1.5.1) y microscopía electrónica de transmisión (Sección 3.1.5.3).

El procedimiento concreto a seguir y la aplicación concreta de cada técnica se detallan en la Sección 4.1.1.3 de este Capítulo.

La calidad del FLG se determina en base a su grosor, es decir, el tamaño del apilamiento de monocapas de grafeno que forman la nanoplaqueta, a la longitud media de nanoplaqueta y al tipo y cantidad de defectos presentes en la estructura del grafeno. Todos estos valores se pueden estimar a partir de la información recogida en el espectro Raman de muestras depositadas de suspensión de nanoplaquetas de grafeno.

Una vez que se han determinado los parámetros de calidad de las nanoplaquetas de grafeno, se realiza una comprobación del nivel de exfoliación alcanzado y del aspecto y microestructura que presenta el FLG depositado a partir de la suspensión. Para ello, se analiza el difractograma del residuo seco de la suspensión de nanoplaquetas de grafeno y se realiza un estudio de microscopía TEM de gotas depositadas de la suspensión de FLG.

4.3.1.3.1- Análisis del espectro Raman: Longitud media, número de monocapas, nivel y tipo de defectos en el FLG

Siguiendo el procedimiento para la obtención de espectros Raman de muestras de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, descrito en la Sección 3.1.2.2 de este trabajo, se obtuvo el espectro para las suspensiones de FLG obtenidas tras 5 h de exfoliación siguiendo el método combinado. El promedio de 10 medidas se recoge en la Fig. 4.50:

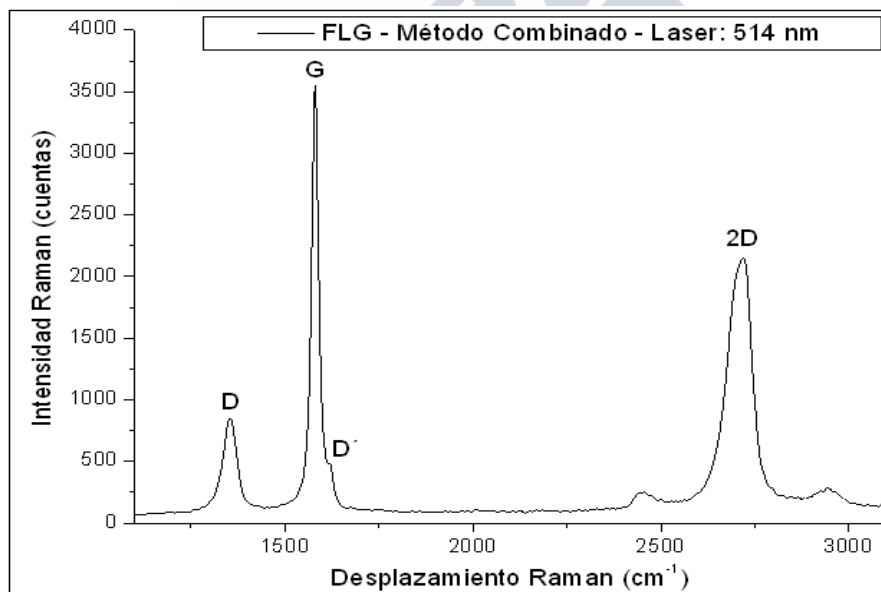


Fig. 4.50- Espectro Raman del FLG obtenido por exfoliación siguiendo el método combinado. Pueden apreciarse las bandas características D, G y 2D, así como un ligero hombro en la banda G, identificado habitualmente como banda D' y relacionado con el tipo de defectos presentes en las nanoplaquetas de grafeno.

Puede observarse que las nanoplaquetas de grafeno presentan un espectro característico, similar al de los materiales grafiticos (Sección 3.2.1), con tres bandas claramente distinguibles, las bandas D, G y 2D y un rasgo propio de los espectros de FLG, la banda D'.

En el caso particular del método combinado como técnica de exfoliación, atendiendo a los datos del espectro Raman promedio y siguiendo el análisis y razonamiento ya desarrollado en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, se obtiene un valor del ratio $I_D/I_{D'}$ de 2,66, por lo que puede asegurarse la ausencia significativa de defectos basales o de tipo sp^3 en la red de átomos de carbono.

El ratio entre las intensidades de la banda asociada a la presencia de defectos en la estructura (banda D) y la banda G, ampliamente utilizado para valorar el nivel de desorden en estructuras tipo grafeno, se calcula a partir de los datos de la espectroscopía Raman y tiene un valor de $I_D/I_G = 0,22$. Este valor es igual al obtenido para la sonicación con sonda y ligeramente superior al ofrecido por la ultradispersión (0,19).

Gracias a la Eq. 4.2 y según la justificación presentada en la ya mencionada Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo, puede estimarse, a partir de la información dada por los espectros Raman del FLG y del grafito de partida empleado (Sección 3.2.1), el tamaño medio lateral de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas. Para este caso de exfoliación con el método combinado, el valor obtenido es $\langle L \rangle \approx 0,985 \mu\text{m}$. Esta longitud media es prácticamente similar a la ofrecida por la sonda de ultrasonidos (0,981 μm), e inferior a la que presentan las nanoplaquetas producidas mediante ultradispersión.

Para la determinación del grosor promedio de las nanoplaquetas, entendido como el número de monocapas de grafeno apiladas que conforman el FLG, se recurre al uso de dos métodos basados en el análisis del espectro Raman de las nanoplaquetas de grafeno y el grafito de partida, con especial atención a la banda 2D. En primer lugar, una estimación general del grado de exfoliación y el número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta se obtiene simplemente

calculando el ratio de intensidades de las bandas 2D y G del FLG. Si bien este método es especialmente útil para diferenciar mono- y bicapas de grafeno, debido a la marcada variación del ratio I_{2D}/I_G en estos casos con respecto al resto de grosores de FLG, puede servir para tener una estimación del rango de monocapas que se presentan en las nanoplaquetas para apilamientos entre 3 y 10 monocapas. Valores del ratio $I_{2D}/I_G \sim 0,40 - 0,70$ se relacionan con grosores de entre 3 y 8 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

En el caso de exfoliación siguiendo el método combinado, se tiene un valor del ratio $I_{2D}/I_G = 0,62$, por lo que se tendrán apilamientos en el rango de 5 a 7 monocapas de grafeno por nanoplaqueta.

Para confirmar este rango, y obtener un valor más preciso del grosor del FLG, se emplea el parámetro métrico M , desarrollado en la Sección 4.1.1.3.1 de este Capítulo y recogido en la ecuación Eq. 4.3, así como la ecuación Eq. 4.4 para el cálculo del número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta (N_G) a partir del valor conocido de M :

$$M = \frac{I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})}{I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito}) / I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})} \quad [\text{Eq. 4.3}]$$

Donde: $I_{FLG}(\omega_{pico, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medido en el desplazamiento Raman indicado por el pico 2D del espectro del grafito de partida empleado, $I_{FLG}(\omega_{hom bro, Grafito})$ es la intensidad del espectro Raman del FLG medida en el desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D del espectro del grafito de partida, e $I_{Grafito}(\omega_{pico, Grafito})$ e $I_{Grafito}(\omega_{hom bro, Grafito})$ son las intensidades del espectro Raman medidas en el pico 2D y en un desplazamiento Raman 30 cm^{-1} anterior al pico 2D.

$$N_G = 10^{0.84 \cdot M + 0.45 \cdot M^2} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

De esta forma, tomando los datos del espectro Raman promedio para la aplicación del método combinado como técnica de exfoliación, y con las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor del parámetro $M = 0,721$, lo que resulta en un valor aproximado de $N_G = 7$ monocapas de grafeno por nanoplaqueta, un valor que confirma el rango estimado por el ratio I_{2D}/I_G . El grosor medio del FLG producido con el método combinado es, por lo tanto, ligeramente superior al que ofrecen las nanoplaquetas obtenidas con la sonda de ultrasonidos (5 monocapas por nanoplaqueta) y la ultradispersión (3 monocapas por nanoplaqueta), pero debe tenerse en cuenta que los métodos individuales analizados ofrecen esos resultados tras 14 horas de exfoliación, mientras el método combinado es una técnica que requiere únicamente 5 horas totales de ensayo, ofreciendo FLG con una calidad comparable a la obtenida tras tiempos mayores de aplicación de los métodos individuales.

4.3.1.3.2- Análisis del difractograma de rayos X: Nivel de exfoliación alcanzado

Atendiendo a los resultados dados por el análisis Raman de las nanoplaquetas obtenidas por exfoliación de grafito en fase acuosa asistida por surfactante mediante el método combinado, parece claro que se ha conseguido un nivel aceptable de exfoliación, puesto que el grosor medio del FLG es de aproximadamente 7 monocapas por nanoplaqueta. Una forma de comprobar ese nivel de exfoliación pasa por realizar una espectroscopía de difracción de rayos X al residuo seco de la suspensión, y comprobar si ha disminuido significativamente la intensidad del pico grafitico (002) a $26,54^\circ$. La ausencia de una ordenación clara en los apilamientos de monocapas de grafeno irá acompañada de la desaparición de ese pico. En la Fig. 4.51 se puede ver el difractograma de una muestra depositada gota a gota. El perfil es similar al presentado en el caso de los métodos individuales que fueron comparados, lo que evidencia que el método combinado propuesto sí produce nanoplaquetas de grafeno que están bien dispersadas y que incluso tras su deposición no presentan un nivel apreciable de reagregación y de ahí la ausencia de un pico grafitico (002) discernible en el análisis DRX. Es necesario, como se

puede apreciar en el inset de la Fig. 4.51, filtrar el ruido de fondo en el difractograma para poder incluso distinguir un pequeño pico a aproximadamente $26,5^\circ$. Considerando que el método combinado empleado produce una concentración de FLG que es mayor que la del método individual de ultradispersión, la baja intensidad del pico grafitico (002) implica que esta técnica mixta de exfoliación promueve una muy buena intercalación y adsorción del SDS en las nanoplaquetas de grafeno, lo que evita la reagregación incluso tras la deposición gota a gota y el secado del residuo.

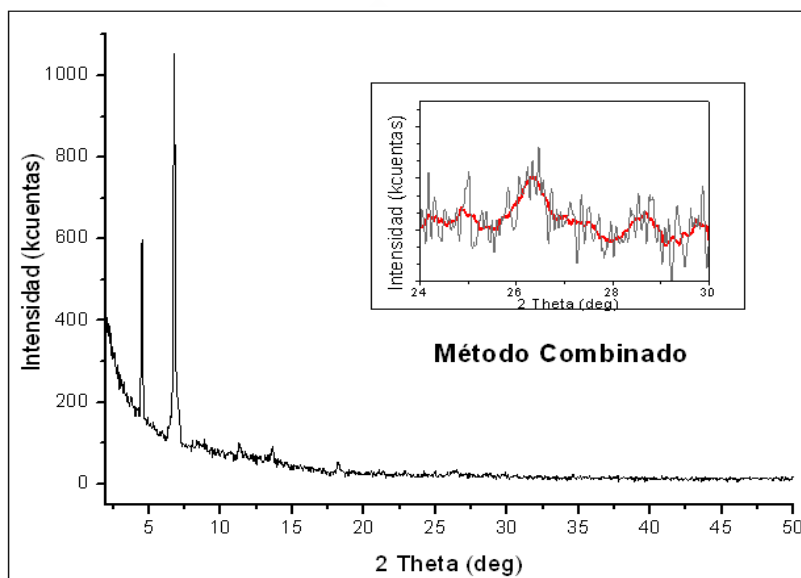


Fig. 4.51- Difractograma de muestras depositadas gota a gota a partir de dispersiones producidas con el método combinado. En el inset de la Figura se puede apreciar un zoom en la zona del difractograma alrededor del pico grafitico (002) resaltando el resultado del filtrado del ruido de fondo para poder distinguir la baja intensidad del pico (002).

4.3.1.3.3- Análisis Microestructural de las nanoplaquetas: Microscopía TEM

Para finalizar el análisis de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación con el método combinado propuesto, y una vez conocidas sus dimensiones medias y su nivel y tipo de defectos, se realiza un estudio de la morfología de las mismas en base a

micrografías tomadas en el microscopio HR-TEM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.5.3.

Ejemplos de micrografías realizadas sobre gotas depositadas de la suspensión pueden observarse en la Fig. 4.52. Se puede observar cierto nivel de reagregación en las muestras, en parte debido a la naturaleza del proceso de deposición y al lavado de la mayor cantidad posible de surfactante presente previo al estudio HR-TEM. No obstante, pueden identificarse nanoplaquetas de grafeno con total claridad, algunas de las cuales presentan una tendencia a doblarse y replegarse sobre sí mismas (Fig. 4.52b)).

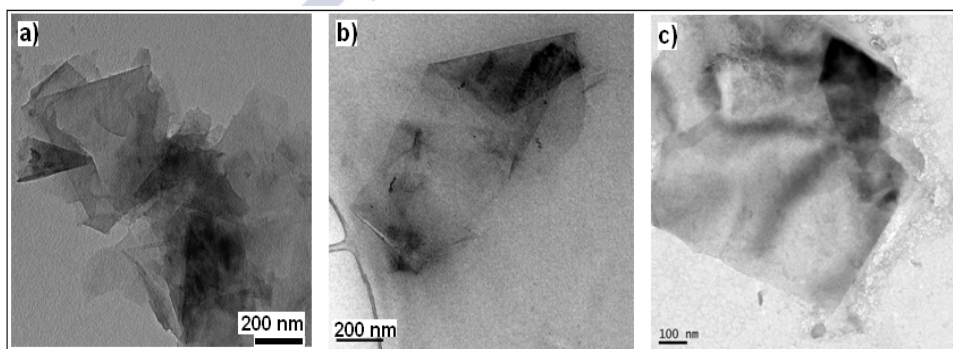


Fig. 4.52- Micrografías HR-TEM de muestras de nanoplaquetas de grafeno depositadas a partir de suspensiones obtenidas por exfoliación de grafito con el método combinado.

En la Tabla 4.31 se presentan, a modo de resumen, los principales parámetros determinados en los apartados anteriores, para las suspensiones de FLG obtenidas por exfoliación mediante el método combinado empleado:

Tabla 4.31- Principales parámetros determinados para las nanoplaquetas de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito con el método combinado.

Parámetro	Valor
Potencia transmitida al medio de exfoliación	26,760 W/litro
Coefficiente de absorción, α	2427,5 l/g·m
Concentración máxima de FLG (5 horas)	0,5061 g/l
Tasa de producción (P_R) media	50,61 mg/h
Producción FLG por W aplicado	0,01891 g/W
Rendimiento energético promedio	1,0281 mg/kJ·l
Ratio $I_D/I_{D'}$	2,66
Ratio I_D/I_G	0,22
$\langle L \rangle$	0,985 μm
Parámetro métrico M	0,721
N_G	7

A la vista de los resultados ofrecidos por las nanoplaquetas de grafeno producidas por exfoliación de grafito con el método combinado para los principales parámetros analizados a lo largo de este trabajo, se considera que su calidad es adecuada para su uso como fase reforzante en la fabricación de composites, y su concentración y tasa de producción es favorable frente a la de los métodos individuales comparados, por lo que se decide emplear esta técnica mixta de cara a la obtención de las suspensiones de FLG a utilizar en la producción de materiales compuestos y cuyos resultados se presentan y analizan en la siguiente Sección de este Capítulo.

4.4- MATERIALES COMPUESTOS FLG/ Al_2O_3

En esta Sección se recogen y analizan los resultados obtenidos tras la fabricación y estudio de las propiedades mecánicas y microestructurales de composites FGL/ Al_2O_3 en los que la adición de nanoplaquetas de grafeno se hace a partir de suspensiones obtenidas con el método de exfoliación combinado presentado en la Sección 4.3.1 de este Capítulo.

En primer lugar se razona la elección del porcentaje de adición de fase reforzante en la matriz de alúmina, mostrando los aspectos microestructurales de la mezcla en crudo de las dos fases, para a continuación presentar los resultados del estudio de propiedades mecánicas, a saber, módulo elástico, resistencia a flexión, dureza y tenacidad de fractura de los composites y su comparación con los valores del material monolítico de referencia, todos ellos fabricados siguiendo el proceso descrito en la Sección 3.1.3 de este trabajo. También se realiza un estudio microestructural de las piezas ensayadas, de tal forma que se puedan identificar los principales mecanismos de refuerzo que presentan las nanoplaquetas de grafeno en los materiales compuestos con matriz de alúmina, y se evalúa la integridad y calidad del FLG presente en los composites sinterizados.

De esta manera, podrá verificarse la idoneidad de las nanoplaquetas de grafeno fabricadas para actuar como refuerzo en materiales compuestos de matriz de alúmina, determinando la influencia que su presencia tiene en las propiedades mecánicas y la microestructura de los composites, y los mecanismos de refuerzo que presenta.

4.4.1- ELECCIÓN DEL PORCENTAJE DE ADICIÓN DE FLG EN LOS COMPOSITES

Puesto que lo que se busca en este trabajo es la evaluación de la capacidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas para actuar como fase reforzante en materiales compuestos con matriz cerámica, fabricados con las condiciones y los métodos de procesamiento más sencillos, económicos, respetuosos con el medio ambiente y escalables posibles, no se realiza en esta parte de la Tesis una comparación de la influencia que distintos porcentajes de adición de FLG tendrían en las

propiedades del composite, sino que se selecciona un porcentaje único de adición y se evalúa el comportamiento de las nanoplaquetas como fase reforzante. Es por esto que se debe, en primer lugar, seleccionar la proporción de FLG que contendrán las piezas fabricadas. Para ello, se recurre tanto a una consulta bibliográfica como a la realización de unos ensayos previos con el objetivo de encontrar el porcentaje de adición más adecuado para la posterior comprobación de los mecanismos de refuerzo y los efectos de la presencia de las nanoplaquetas de grafeno en los composites.

4.4.1.1- Revisión bibliográfica

Dada la etapa relativamente inicial de desarrollo en que se encuentra la investigación en materiales compuestos grafeno/cerámica, existe un número bastante limitado de referencias en las que apoyarse a la hora de buscar una optimización de la adición de FLG en matrices cerámicas, y lógicamente aún más reducidas para el caso particular de la alúmina. Si además se tiene en cuenta el proceso de sinterización seguido, con ausencia de sobrepresión en el horno, los resultados se reducen todavía más.

Considerando todo tipo de matrices cerámicas, Markandan y colaboradores [161] indicaron en su revisión que se han reportado valores óptimos de adición desde tan bajos como un 0,03 % en peso para el Si_3N_4 [162], pasando por un 4% en peso para ZrB_2 [100] y hasta tan altos como un 7% en peso, también para nitruro de silicio [98]. Sin embargo, los valores más habituales se encuentran entre el 0,2 % y el 3% en peso [115], [119], [163]–[165]. Este rango se toma como una primera estimación dentro de la cuál buscar el valor más adecuado de adición de nanoplaquetas de grafeno para comprobar sus efectos en la matriz cerámica y en las propiedades del material compuesto.

Revisando el caso concreto de la alúmina, Liu y colaboradores sugieren una adición de un 0,43% en peso, si bien indican que las propiedades mecánicas de los composites son superiores a las del material monolítico de referencia con adiciones de hasta un 0,74% en peso [106]. Porwal y colaboradores, por su parte, reportaron una

adición óptima de un 0,45% en peso, pero aumentando el rango de mejora sobre las propiedades de la alúmina a adiciones hasta un 1,1% en peso [105]. Kostecki y su grupo sugieren una adición ideal menor del 0,55% en peso, pero indicando que la tenacidad del composite es superior a la del material monolítico con adiciones de hasta un 1% en peso [166]. Lee y colaboradores reportaron una adición óptima del 1% en peso y mejora de propiedades hasta con 1,75% en peso, si bien emplearon óxido de grafeno reducido y no FLG prístino como fase reforzante [167].

En todos los casos anteriores, debe tenerse en cuenta que la fabricación de los composites incluye sinterización por “Spark Plasma Sintering” (SPS), mientras que en el caso de este trabajo se empleará la sinterización convencional. Puesto que el tratamiento térmico, aún realizado en atmósfera reductora y presencia de gas inerte (N_2) en el horno, producirá cierto nivel de daño en el FLG debido al relativamente largo tiempo de exposición de las nanoplaquetas a altas temperaturas, se asume que habrá una proporción de las mismas que resultarán dañadas durante la sinterización. En este sentido, se pueden encontrar en la literatura los valores para sinterización convencional de composites FLG/ Al_2O_3 , como el reportado por Alam y colaboradores, que sugieren un incremento de tenacidad de fractura sobre el valor dado por la alúmina monolítica para adiciones de hasta un 2,75% en peso, con valores máximos en torno a porcentajes reales de FLG en el material compuesto final del 0,5% en peso. Kim y su grupo, por su parte, ofrecen los mejores resultados para adiciones de entre un 0,15% y un 0,30% en peso de FLG en los materiales compuestos, señalando no obstante que se produce una mejora de propiedades con respecto a la alúmina monolítica hasta adiciones de un 0,85% en peso, la más alta ensayada por estos autores [111].

4.4.1.2- Ensayos previos

A la luz de la revisión llevada a cabo, se decide la realización de unos ensayos previos con adiciones del 0,25%, 0,5%, 1% y 2% en peso de FLG en la mezcla de composite inicial (en crudo). Se medirá en estas piezas, producidas todas siguiendo el procedimiento descrito

en la Sección 3.1.3 de este trabajo, la resistencia a flexión (Sección 3.1.4.2.2) y se buscará tanto la consecución de los mejores valores de esta propiedad como la menor dispersión en los resultados obtenidos, de tal forma que se seleccione la concentración de nanoplaquetas de grafeno que permita una producción más reproducible, para así poder estudiar más en profundidad la influencia del FLG en la microestructura y las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con matriz de alúmina.

Tras la producción y ensayo de cinco barras para cada porcentaje de adición de nanoplaquetas de grafeno, además de cinco barras de alúmina monolítica de referencia, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Fig. 4.53.

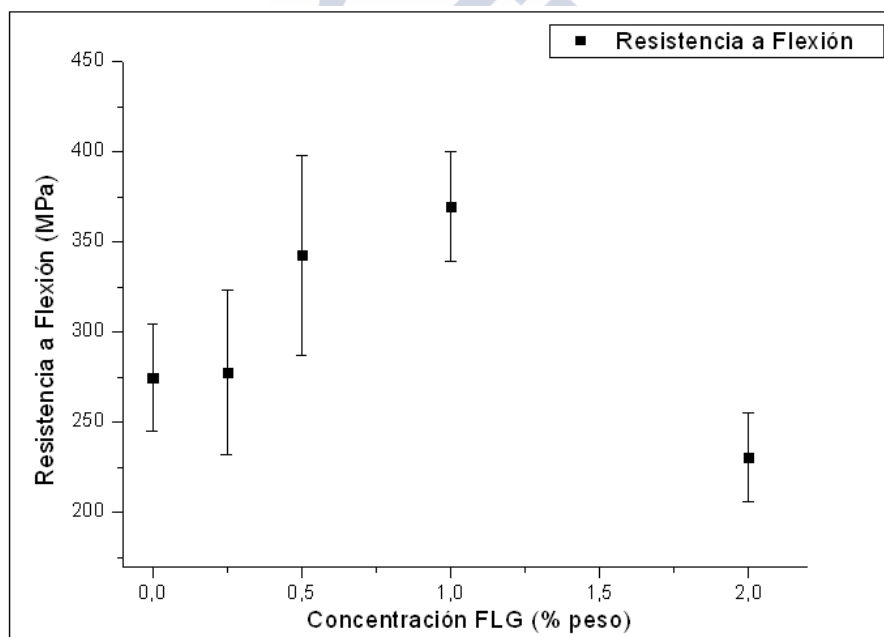


Fig. 4.53- Resistencia a flexión de las barras de alúmina de referencia y de los composites considerados en los ensayos previos para la elección del porcentaje de adición de FLG.

Como se puede apreciar en la Fig. 4.53, un porcentaje de adición de nanoplaquetas de grafeno del 1% en peso ofreció el mejor

compromiso entre el valor de resistencia a flexión y la reproducibilidad, puesto que su desviación es claramente menor con respecto a la que ofrece el 0,5% en peso de nanoplaquetas de grafeno. Un porcentaje de adición de un 0,25% en peso apenas presentó mejoras en el valor de resistencia a flexión con respecto a la alúmina monolítica. Se cree que esto es debido a la pérdida y el daño que sufren el FLG durante el tratamiento térmico. Un porcentaje de adición del 2% en peso es perjudicial para el composite y los valores de resistencia a flexión alcanzados son incluso inferiores a los de la alúmina de referencia.

A la vista de lo anterior, se decide emplear un porcentaje de adición de nanoplaquetas de grafeno de un 1% en peso. Este porcentaje será establecido en la mezcla en crudo del composite, pero se comprobará después de la sinterización, puesto que, teniendo en cuenta los resultados de los ensayos previos y su comparación con lo reportado en la bibliografía consultada, parece existir una pérdida de parte del refuerzo de nanoplaquetas de grafeno debido al daño que éstas sufren durante el tratamiento térmico convencional utilizado en este trabajo para la producción de los materiales compuestos.

4.4.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES 1% FLG/ Al_2O_3

En esta Sección se recogen y analizan los resultados obtenidos tras la realización de los distintos ensayos de caracterización llevados a cabo para los materiales compuestos producidos en este trabajo, con el objetivo de comprobar la influencia de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas con el método combinado en la microestructura y propiedades del composite, identificando los posibles mecanismos de refuerzo que se presenten.

En primer lugar se caracteriza el polvo de partida desde el punto de vista de su composición y la distribución del FLG, para a continuación mostrar los resultados y el análisis relativo a las piezas ya sinterizadas, nuevamente en lo que se refiere a composición y

distribución de las nanoplaquetas de grafeno, y también en cuanto a sus propiedades mecánicas y su microestructura.

4.4.2.1- Caracterización del polvo de partida

Tras el proceso de mezclado de las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno y la alúmina, descrito en la Sección 3.1.3.1 de este trabajo, y los procesos de centrifugado, lavado y secado, descritos en la Sección 3.1.3.2, se obtiene un polvo de partida que, con las operaciones de conformado y sinterizado, dará lugar a los composites elaborados en esta Tesis. Dicho polvo ha de ser caracterizado para conocer si la distribución del FLG es uniforme en el mismo, y para cerciorar que la proporción en crudo de las nanoplaquetas de grafeno es la elegida de antemano (1% en peso). Para ello se llevan a cabo, sobre muestras del polvo de partida que ha sido tamizado por 125 μm , análisis de microscopía electrónica, espectroscopía Raman, termogravimetría y difracción de rayos-X. Los resultados y la información inferida de los mismos se recogen a continuación.

4.4.2.1.1- Determinación de la presencia y características de las nanoplaquetas de grafeno. Espectroscopía Raman.

El primer aspecto a analizar sobre el polvo de partida es la presencia y la integridad de las nanoplaquetas de grafeno en el mismo. Si bien la operación de mezclado se ha diseñado de tal forma que se minimice en lo posible cualquier efecto negativo sobre el FLG, el hecho de realizar una molienda como la descrita en la Sección 3.1.3.1 siempre tendrá una influencia sobre las características de las nanoplaquetas.

Para comprobarla, se realiza un análisis Raman (Sección 3.1.2.2) sobre el polvo de partida, promediándose el espectro de 10 medidas aleatorias, de tal forma que se obtiene la Fig. 4.54.

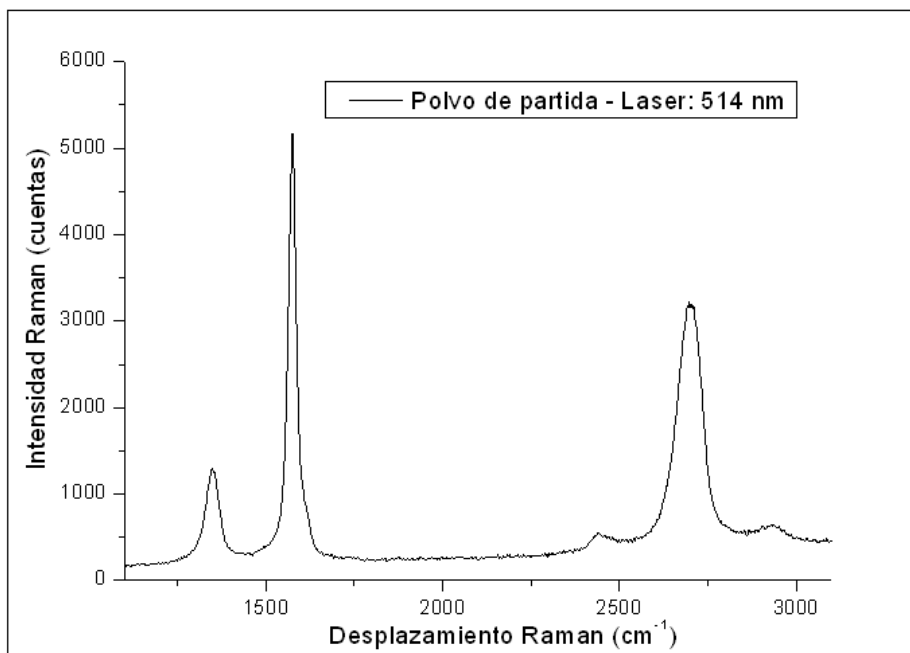


Fig. 4.54- Espectro Raman del polvo de partida para la fabricación de composites. Puede apreciarse el perfil característico de las nanoplaquetas de grafeno presentes en el polvo.

A la vista de la Fig. 4.54, parece evidente que existe, como era de esperar, presencia de FLG en el material pulverulento, lo que se deduce del perfil de las bandas características del grafeno y sus desplazamientos Raman. Con los datos del espectro se pueden determinar las características de las nanoplaquetas de grafeno en el polvo de partida. En primer lugar, la relación I_D/I_G toma un valor de 0,23, muy similar al valor del FLG según se obtenía con el método combinado (0,22). El ligero aumento indica que, debido a la molienda en el mezclado, ha aumentado mínimamente el nivel de defectos en la estructura del FLG. Puesto que el ratio I_D/I_D' tiene para el polvo de partida un valor de 3,29, el aumento en el nivel de defectos se ha de relacionar con un aumento en la proporción de bordes de nanoplaquetas, lo que indica una disminución en el tamaño lateral de las mismas por efecto de la molienda. Aplicando la Eq. 4.2 se obtiene un tamaño medio lateral de 0,930 μm , que es efectivamente un 5,6 %

menor que el del FLG obtenido con el método combinado antes del mezclado con la alúmina. Esta disminución no es, sin embargo, excesiva, y puede considerarse que las nanoplaquetas de grafeno siguen presentando un nivel de defectos y un tamaño medio lateral adecuado para su uso como refuerzo en materiales compuestos.

Atendiendo a la banda 2D del espectro de la Fig. 4.54, y aplicando las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un valor de N_G de 5,54, lo que indica que aproximadamente se tiene un grosor medio de entre 5 y 6 monocapas de grafeno por nanoplaqueta. Este valor es inferior a las 7 monocapas por nanoplaqueta de media que presentaba el FLG obtenido con el método combinado y antes de su mezcla con la alúmina, por lo que se tiene un efecto positivo de la molienda durante el mezclado del polvo de partida, y es que existe una ligera exfoliación de las nanoplaquetas de grafeno, que resulta en FLG con menor número de monocapas por nanoplaqueta.

A la vista de la información ofrecida por el espectro Raman, parece evidente que, después del mezclado con la alúmina, el FLG en el polvo de partida sigue teniendo una calidad adecuada, y no solo no se ha producido su aglomeración, sino que ha existido incluso una ligera exfoliación del mismo durante la mezcla.

4.4.2.1.2- Determinación del porcentaje de FLG en el polvo. Termogravimetría

El segundo paso en el análisis del polvo de partida pasa por la determinación del porcentaje de nanoplaquetas de grafeno que contiene. Si muestras del polvo de partida, tomadas aleatoriamente, contienen una adición muy próxima al 1% en peso de FLG, se tendrá un buen punto de partida para asegurar una buena distribución de las nanoplaquetas en el composite. En este sentido, la Fig. 4.55 recoge el análisis termogravimétrico (Sección 3.1.2.3) realizado al polvo de partida. Puede observarse como el polvo, a pesar de haber sido secado en estufa, recupera una cierta cantidad de humedad en la preparación del análisis, por lo que en el mismo se aprecia una pérdida de peso que, hasta una temperatura superior a 100 °C, debe ser atribuible a la

pérdida de esa humedad. También se puede ver que, como se había comprobado en la Sección 3.1.3.2, el SDS ha sido prácticamente eliminado en su totalidad del polvo de partida, ya que apenas se puede diferenciar una mínima pérdida de peso brusca en el rango de la descomposición del surfactante. Debido a los diferentes grosores que presentan las nanoplaquetas, con su valor medio de 7 monocapas por nanoplaqueta, puede comprobarse en la Fig. 4.55 como la pérdida de peso debido a la combustión y destrucción del FLG es progresiva, si bien para una temperatura cercana a 600 °C se aprecia un notable escalón, hasta que, con la combustión completa de las nanoplaquetas de grafeno, el termograma se estabiliza cerca de los 900 °C. Puede calcularse de esta forma una pérdida de peso total del 1,02%, un valor que se aproxima muy notablemente al porcentaje de adición de FLG establecido, y más teniendo en consideración que una mínima parte de esa pérdida de peso corresponderá al surfactante residual en el polvo de partida.

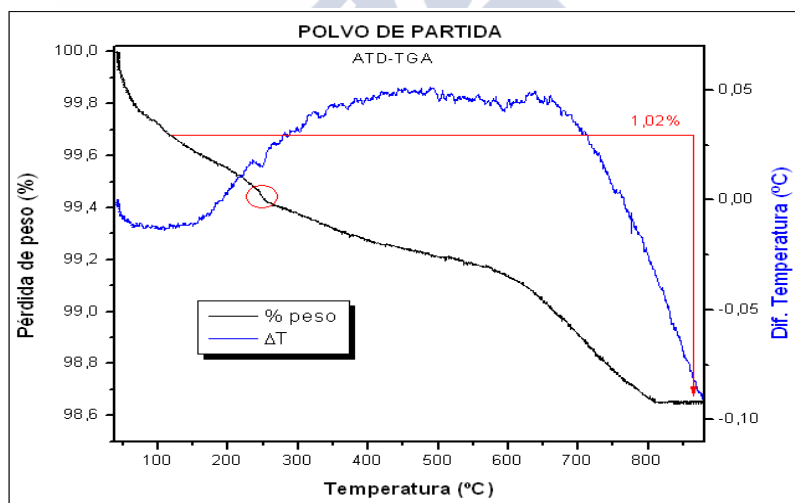


Fig. 4.55- ATD-TGA del polvo de partida para la fabricación de los composites FLG/ Al_2O_3 . Puede observarse como, sin considerar la contribución de la humedad, el polvo presenta una pérdida de peso del 1,02%, consecuente con el porcentaje de adición del 1% en peso seleccionado para las nanoplaquetas de grafeno. El círculo señala la parte del termograma en el que se puede suponer una mínima presencia de surfactante residual en el polvo, debido al perfil termogravimétrico de descomposición del mismo.

4.4.2.1.3- Análisis microestructural del polvo de partida: DRX, TEM y SEM

Como última comprobación sobre el polvo de partida, se lleva a cabo un análisis DRX del mismo, para determinar la presencia de fases cristalinas, y un análisis por microscopía TEM, que permitirá visualizar el nivel de dispersión y mezclado en crudo de las nanoplaquetas de grafeno y el polvo de alúmina, así como realizar comprobaciones de la composición elemental del material. Una vez conformado el material, y antes de la sinterización, se toman imágenes SEM para poder analizar la distribución tras la extrusión del FLG, y si debido a la misma existe una orientación preferencial de las nanoplaquetas de grafeno.

En la Fig. 4.56 se muestra el difractograma de una muestra del polvo de partida. En ella se pueden identificar todos los picos presentes como correspondientes a la alúmina. Además, la ausencia de un pico grafitico (002) evidente en torno a $26,4^\circ$ indica ausencia de reaglomeración del FLG durante el proceso de mezclado.

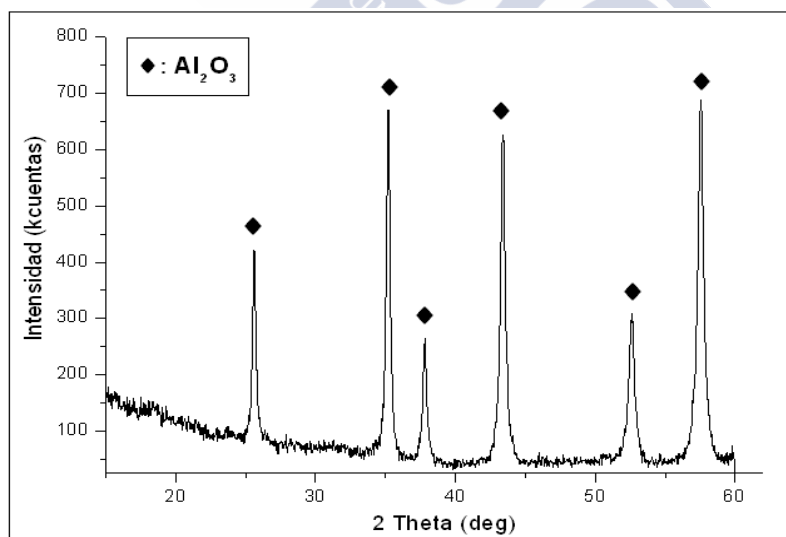


Fig. 4.56- DRX del polvo de partida. Todos los picos encontrados se identifican claramente como Al_2O_3 . La ausencia de pico grafitico (002) en torno a $26,4^\circ$ indica que no ha habido reaglomeración significativa durante el mezclado del polvo.

Tras depositar sobre una rejilla TEM de cobre una muestra del polvo de partida, se obtienen las micrografías que se muestran en la Fig. 4.57. En ellas puede apreciarse como existe un buen recubrimiento del polvo de Al_2O_3 por parte de las nanoplaquetas de grafeno, siendo evidente la diferencia media de tamaños entre el FLG y la alúmina (Fig. 4.57a)). Se observa también una distribución homogénea de las nanoplaquetas entre los granos cerámicos.

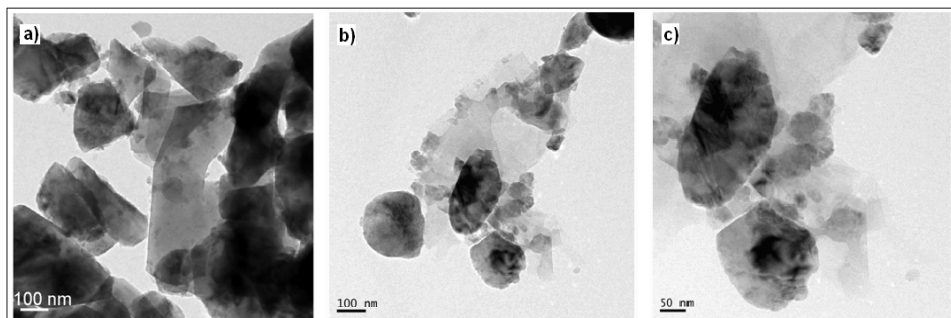


Fig. 4.57- Micrografías TEM del polvo de partida. Puede apreciarse una buena distribución de las nanoplaquetas de grafeno y un adecuado recubrimiento de los granos de alúmina. El tamaño medio lateral del FLG es aproximadamente el doble del de los granos de alúmina, antes de la sinterización.

Para obtener un mapeado de los elementos presentes en una micrografía HR-TEM, se emplea el microscopio de alta resolución Zeiss Libra 200 FE OMEGA descrito en la Sección 3.1.5.3, operando en modo STEM. De esta manera se obtienen la imagen de la Fig. 4.58a), el mapeado elemental de la Fig. 4.58b) y el microanálisis por EDX de la Fig. 4.58c). Puede observarse como existen bordes de nanoplaquetas de grafeno claramente visibles en las micrografías entre los granos de alúmina, pero con una buena distribución del FLG, como indica el hecho de que el espectro realizado en el área de la Fig. 4.58a) presente una composición con un 1,3% en peso de carbono, un valor razonable para la adición del 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno seleccionada.

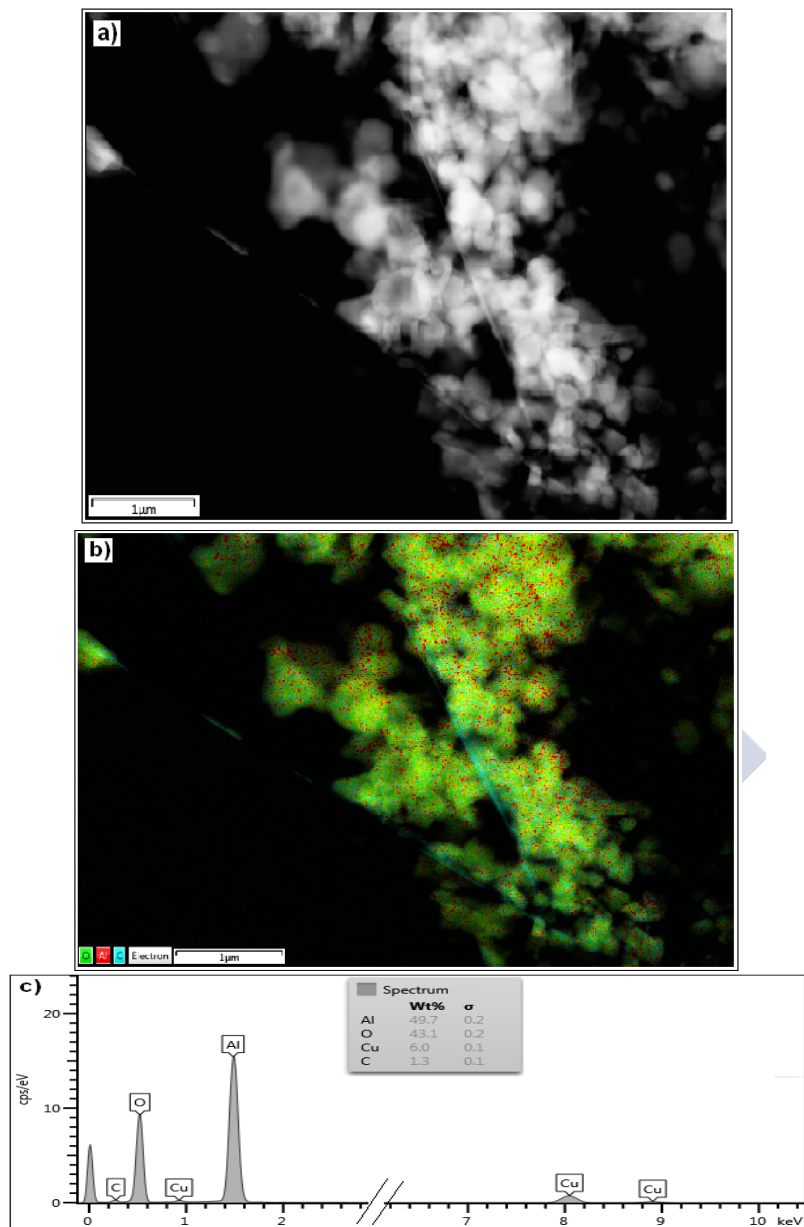


Fig. 4.58- a) Micrografía STEM de una muestra del polvo de partida, en la que se distinguen los bordes doblados de las nanoplaquetas de grafeno que cubren a los granos de alúmina; b) Mapeado elemental realizado a partir de la micrografía de a); c) Microanálisis elemental por EDX de la imagen de a).

Tras el conformado de las barras de composite, descrito en la Sección 3.1.3.3 de este trabajo, se rompe en dirección perpendicular al eje de extrusión una barra de material compuesto y se examina en el microscopio electrónico FE-SEM. De esta manera se obtienen las imágenes de la Fig. 4.59, en las que se puede apreciar claramente la presencia de nanoplaquetas de grafeno bien distribuidas entre los granos de alúmina, con ausencia de grandes agregados de FLG. También parece presentarse una tendencia de las nanoplaquetas de mayor tamaño a alinearse paralelamente al eje de extrusión de las piezas.

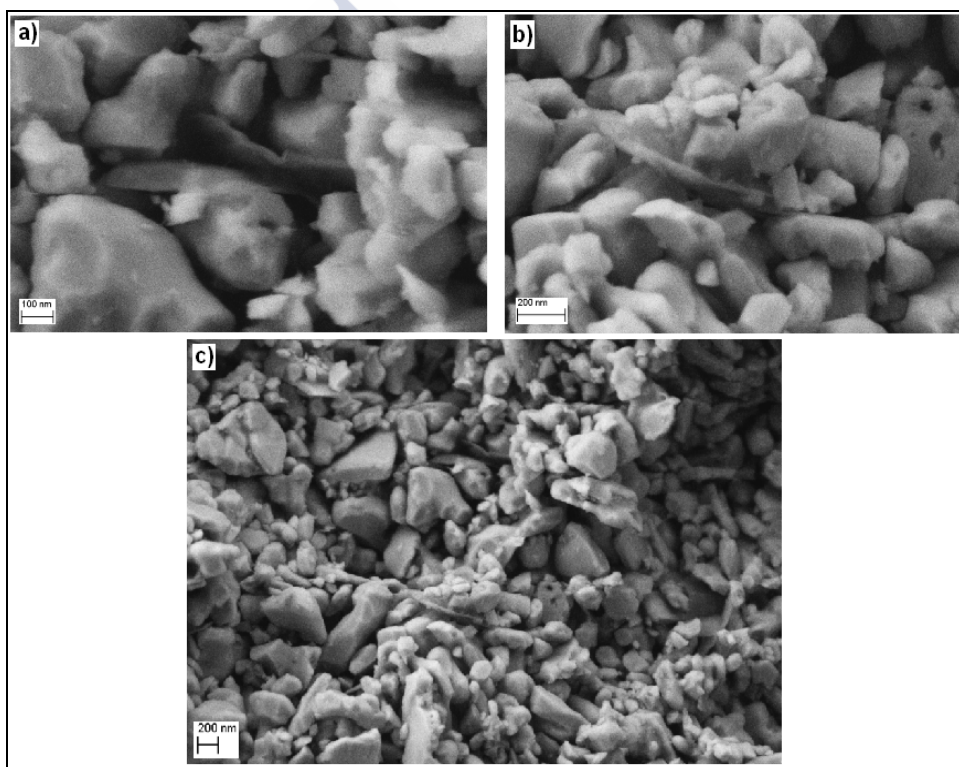


Fig. 4.59- Micrografías FE-SEM de una fractura normal al eje de extrusión en una barra de composite conformada y antes de su sinterización. Puede verse como las nanoplaquetas de grafeno de mayor tamaño tienden a presentarse alineadas de forma paralela al eje de extrusión.

4.4.2.2- Caracterización del material compuesto sinterizado

Tras el tratamiento térmico de las barras de composite y de alúmina de referencia, un proceso descrito en la Sección 3.1.3.4 de este trabajo, se realiza la caracterización comparativa de ambos materiales. En primer lugar, sobre el material compuesto, se comprueba la presencia, características y proporción restante de FLG tras el sinterizado. A continuación, se determina la contracción, densidad, módulo elástico, resistencia a flexión, dureza y tenacidad de fractura tanto de la alúmina monolítica como de los composites, de tal manera que se puedan comparar las propiedades en ambos casos y determinar la influencia que supone la adición de las nanoplaquetas de grafeno. Por último, se realiza un análisis microestructural de las barras fabricadas, buscando la identificación de los mecanismos de refuerzo que pueda presentar el FLG en los composites.

4.4.2.2.1- Determinación de la presencia y características de las nanoplaquetas de grafeno. Espectroscopía Raman.

Debido al tratamiento térmico mediante sinterización convencional escogido, cuya elección se razona en la Sección 3.1.3.4 de este trabajo, se asume que va a existir un cierto nivel de daño estructural en las nanoplaquetas de grafeno por la exposición relativamente prolongada a temperaturas de hasta 1600 °C, pero se espera que la integridad del FLG en los composites sea aún así suficiente como para que el material se beneficie de su presencia como fase reforzante.

Para realizar esta comprobación, se toman muestras de barras del material compuesto y se lleva a cabo una espectroscopía Raman, obteniéndose, tras el promedio de 10 medidas aleatorias, el espectro de la Fig. 4.60:

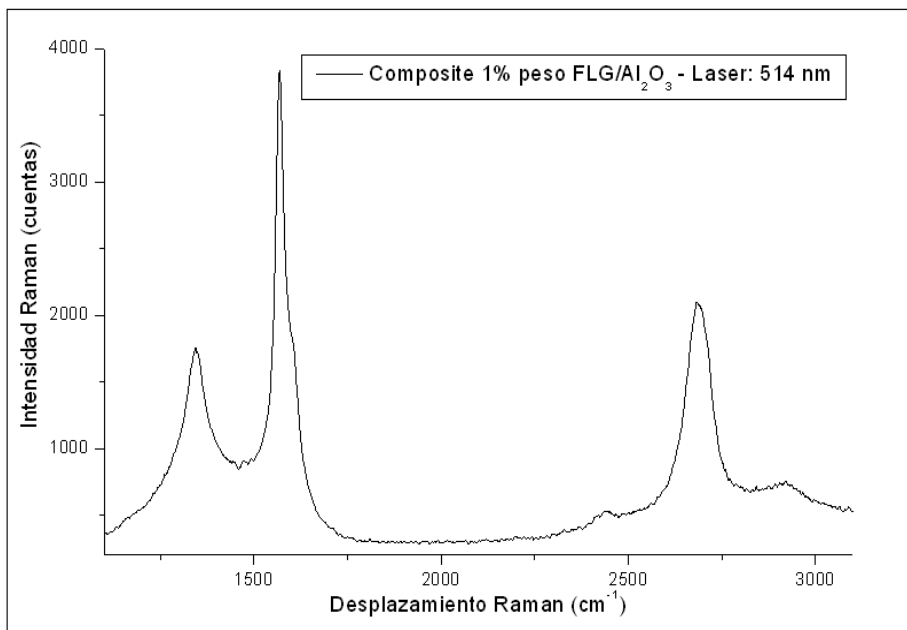


Fig. 4.60- Espectro Raman del composite fabricado. Se puede distinguir un aumento de la banda D y el ratio I_D/I_G asociado al aumento de defectos en la estructura del FLG presente en el material compuesto, pero el perfil mostrado sigue siendo característico de nanoplaquetas de grafeno.

Como evidencia el espectro Raman del composite sinterizado con el aumento de la intensidad de la banda D, se infiere un mayor nivel de defectos en la estructura de las nanoplaquetas de grafeno presentes en el material tras la sinterización en comparación con el que muestra el FLG en las dispersiones producidas con el método combinado utilizado (Fig. 4.50). El nivel de daño se refleja en el ratio I_D/I_G del espectro para el composite, que aumentó hasta 0,41 desde el valor de 0,22 que presentaba en el caso del método combinado. Este hecho, junto al ensanchamiento de la banda G, especialmente evidente en su base, donde se une con el perfil de la banda D, es un indicador relacionado con la reducción de los dominios sp^2 por la presencia de defectos en la estructura gráfica. En cualquier caso, la forma y tamaño de la banda 2D, que ofrece un ratio I_{2D}/I_G de 0,55, indica la presencia de nanoplaquetas de grafeno en los composites sinterizados.

Con la aplicación de la Eq. 4.2 se calcula un tamaño medio lateral de $0,470\ \mu\text{m}$, lo que supone una reducción de un 49,46% sobre el tamaño lateral medio del FLG en el polvo de partida, un hecho que nuevamente pone de manifiesto el daño térmico que sufren las nanoplaquetas durante la sinterización.

Aplicando las Ecuaciones Eq. 4.3 y Eq. 4.4, se obtiene un grosor medio de 4 monocapas de grafeno por nanoplaqueta, confirmando el rango dado por el ratio I_{2D}/I_G . Esto significa que, desde el valor medio de entre 5 y 6 monocapas por nanoplaqueta en el polvo de partida, se ha producido una reducción de aproximadamente un 30% en el grosor del FLG, ligado al daño térmico sufrido por la estructura de las nanoplaquetas de grafeno.

A la vista de los resultados anteriores puede asegurarse, como se suponía inicialmente, que el FLG ha sufrido un nivel considerable de daño durante el tratamiento térmico, pero ha conservado suficiente integridad como para seguir mostrando características y calidad propias de las nanoplaquetas de grafeno, y por lo tanto se considera que será capaz de actuar como refuerzo en el material compuesto, lo que se evaluará tras la determinación de sus propiedades mecánicas.

4.4.2.2.2- Determinación del porcentaje de FLG en los composites sinterizados. Termogravimetría y análisis elemental

Considerando los resultados ofrecidos por el análisis Raman de los composites sinterizados, cabe esperar que el porcentaje de nanoplaquetas de grafeno en los materiales compuestos sea inferior al 1% inicialmente establecido, debido al daño térmico inducido en las estructuras de grafeno durante la sinterización. Para comprobar hasta qué punto ha existido una pérdida de FLG en los materiales compuestos y qué porcentaje de nanoplaquetas existe en los composites finales, se muelen unas muestras de barras de material compuesto y se realiza una termogravimetría (Sección 3.1.2.3) en aire sobre el polvo resultante. El termograma obtenido se muestra en la Fig. 4.61. En él se puede apreciar una pérdida de peso de hasta un

0,41%, que se puede relacionar con la pérdida del carbono presente en el polvo del composite. Este resultado permite comprobar rápidamente que, como se suponía, ha existido una pérdida de nanoplaquetas de grafeno desde el 1% en peso inicial durante el tratamiento térmico a alta temperatura, atribuida al hecho de que, pese a presentarse en el interior del horno una atmósfera global reductora, las trazas de oxígeno que, aún con el procedimiento definido seguido (Sección 3.1.3.4), se encuentran en el horno de atmósfera controlada, promueven presiones parciales capaces de conducir a la oxidación de las estructuras de grafeno.

Sin embargo, la utilización de la termogravimetría para una determinación totalmente precisa del contenido de nanoplaquetas presenta a primera vista dos objeciones principales. Por una parte, y como se puede apreciar en la Fig. 4.61, el hecho de realizar el ensayo en aire para poner de manifiesto la pérdida de carbono de las estructuras de grafeno supone que se produzca también la oxidación de las trazas de nitruro de aluminio presentes en las piezas y cuya presencia se ilustra en el difractograma mostrado en la Sección 4.4.2.2.4 de este Capítulo. Esta oxidación, que se produce, como se puede observar, en torno a los 800 °C [168], conlleva aumentos de peso en el sistema, que pueden por lo tanto enmascarar la pérdida de masa debida a la oxidación del carbono de las piezas. Además, y como se indicaba en la mencionada Sección 3.1.3.4, existe una pequeña fijación de carbono en las piezas durante la sinterización, proveniente de la atmósfera reductora del horno y del residuo de la metilcelulosa, y si bien esta proporción se presupone ínfima incluso comparada con la baja adición de nanoplaquetas de grafeno en las piezas, parece evidente que únicamente con la termogravimetría no se puede distinguir la pérdida de este carbono durante el ensayo de la relacionada con el FLG.

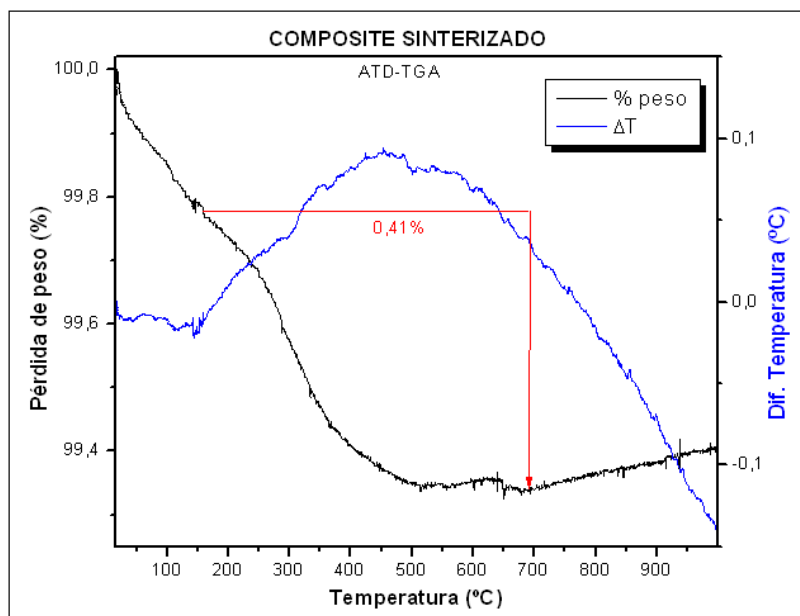


Fig. 4.61- ATD-TGA del polvo de composite sinterizado. Puede observarse una pérdida de masa máxima de aproximadamente un 0,41%, que correspondería con el porcentaje de nanoplaquetas de grafeno restante en las piezas sinterizadas. La comprobación de este valor se lleva a cabo con un análisis elemental CHNS del polvo. La presencia de nitruro de aluminio en el polvo del material compuesto se pone de manifiesto con el aumento de masa en el sistema en torno a los 800 °C, relacionado con la oxidación del nitruro.

Para obtener un valor más preciso del carbono restante en los composites tras la sinterización, se realiza un análisis elemental por espectrometría de masas con un analizador Thermo Scientific FlashEA 1112 HT, que permite medidas muy precisas de la presencia de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre y Oxígeno en una muestra. De esta forma, se toman muestras de polvo de composite y de la alúmina monolítica de referencia obtenida en las mismas condiciones que el material compuesto, y se analizan para determinar la presencia, en porcentaje en peso, de los citados elementos, con la excepción lógica del oxígeno. Los resultados del ensayo se recogen en la Tabla 4.32:

Tabla 4.32- Resultados del análisis CHNS en las muestras de polvo de composite y de la alúmina de referencia.

<i>Elemento</i>	<i>Alúmina de referencia</i>	<i>Composite</i>
Carbono (%)	0,0180	0,3805
Hidrógeno (%)	--	0,0290
Nitrógeno (%)	--	0,1015
Azufre (%)	--	--

A la vista de los resultados del análisis, puede determinarse que, efectivamente, el porcentaje de nanoplaquetas de grafeno restante en el material compuesto es de aproximadamente un 0,37 %, un valor que además concuerda razonablemente con el ofrecido por el termograma de la Fig. 4.61. También se puede comprobar en los resultados del análisis como el carbono no introducido en las piezas como FLG y que se fija en el horno es, efectivamente y como se había supuesto, residual, con un porcentaje en peso inferior al 0,02%, como se muestra en el análisis elemental de las piezas de alúmina de referencia. Ese valor se sustrae al obtenido para el análisis del composite, siendo todo el carbono restante atribuible a la presencia de FLG.

Además, se constata con el análisis la presencia ya indicada de nitrógeno en las muestras de material compuesto sinterizado, así como trazas de hidrógeno. La presencia de nitrógeno se ha identificado con el nitruro de aluminio formado en las piezas de composite, mientras que el hidrógeno cabe atribuirlo a residuos de la descomposición de la metilcelulosa empleada en el conformado. Al no encontrarse ninguno de estos dos elementos de manera identificable en las muestras de polvo de alúmina de referencia sinterizada, cabe suponer que la presencia de carbono en las piezas de composite promueve atmósferas locales, especialmente en el interior de las propias piezas, más reductoras que las que se presentan en el caso de la alúmina, lo que lleva a la formación de nitruro de aluminio y a la descomposición incompleta de toda la metilcelulosa.

De esta manera, se puede determinar que, tras el tratamiento térmico, se mantiene una estructura de nanoplaquetas de grafeno en los materiales compuestos, con un porcentaje remanente cercano al

0,38% en peso. Debido a este resultado, y para evitar confusiones en la identificación de los materiales compuestos, de este punto en adelante se omite la denominación de los composites según el porcentaje de FLG involucrado. Cabría decir que el porcentaje de adición para la producción de las piezas es efectivamente del 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno, pero que tras la sinterización el porcentaje presente realmente en las muestras es de aproximadamente el 0,40% en peso. A partir de este punto se refiere a los materiales producidos simplemente como composites FLG/Al₂O₃ en el estudio de sus propiedades mecánicas, microestructuras y mecanismos de refuerzo.

4.4.2.2.3- Determinación de las propiedades mecánicas

A continuación se presentan los resultados de las características y propiedades mecánicas medidas al material compuesto fabricado y a la alúmina monolítica de referencia. En cada caso se presenta una comparación de los valores obtenidos en ambos casos, así como una justificación razonada de las diferencias encontradas. Cabe destacar que, debido tanto a los métodos de conformado escogidos como al tratamiento térmico empleado, ambos seleccionados según criterios de mejor escalabilidad, ahorro de costes y respeto con el medio ambiente, los valores absolutos de algunas propiedades medidas difieren de los máximos valores reportados para materiales similares, tanto monolíticos como composites. Sin embargo, el principal objetivo de este estudio pasa por comprobar las posibilidades y capacidades como refuerzo de las nanoplaquetas de grafeno producidas, por lo que tendrán especial importancia, más allá de los valores absolutos alcanzados y que podrían optimizarse con condiciones de fabricación más sofisticadas, los porcentajes de mejora para el material compuesto con respecto a las propiedades medidas en el material monolítico y que ha sido obtenido con idéntico procesamiento.

4.4.2.2.3.1- Densidad aparente

La densidad, como se indicó en la Sección 3.1.4.1, se determina empleando el método de Arquímedes por inmersión en agua mili-Q, y se comprueba el valor obtenido por el ofrecido tras la medida en un

picnómetro de helio. Siguiendo los procedimientos detallados en la mencionada Sección, se promedió el resultado de la medida en 10 piezas de alúmina monolítica y otras tantas de composite. Los resultados se presentan en la Fig. 4.62:

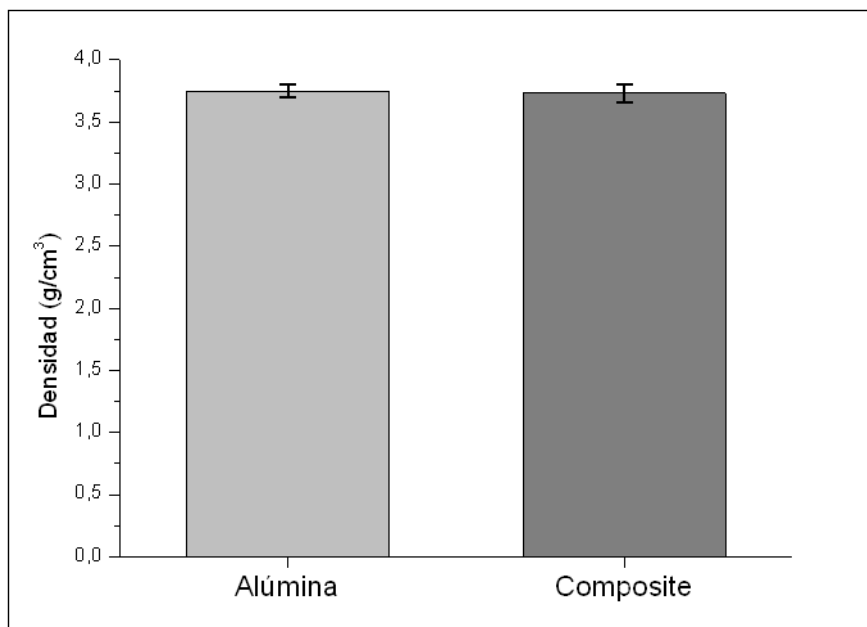


Fig. 4.62- Densidad aparente medida en las piezas sinterizadas de alúmina y material compuesto, respectivamente.

La densidad alcanzada tras la sinterización convencional es de $3,75 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ en la alúmina monolítica y de $3,73 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$ en el composite. La diferencia entre ambos valores es de solo un 0,53%, por lo que, si bien la presencia de la adición de FLG contribuye a la disminución de la densidad con respecto al material monolítico, relacionada con la menor densidad de las nanoplaquetas de grafeno frente a la alúmina, el cambio es mínimo, lo que indica que el bajo porcentaje añadido no genera un nivel elevado de defectos en la estructura durante la sinterización. Considerando las densidades relativas alcanzadas, el valor es ligeramente mayor para el material compuesto, con un 95,3%, frente al 95,0% de la alúmina. El grado de densificación alcanzado es, por lo tanto, comparable en ambos casos y

suficientemente adecuado para realizar una comparación de las propiedades mecánicas que presenten ambos materiales.

4.4.2.2.3.2- Contracción lineal

La siguiente característica determinada en las piezas sinterizadas es el porcentaje de contracción lineal que presentan tras el tratamiento térmico. Para ello simplemente se miden con un calibre las piezas antes y después de su paso por el horno de atmósfera controlada. Se toman 10 barras en cada grupo y se promedian los valores anotados. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 4.63, en la que se puede observar que, para las piezas de alúmina, la contracción lineal es, en promedio, de un $16,61 \pm 0,38\%$. Este valor se corresponde razonablemente con el indicado en la hoja de datos del suministrador del polvo de Al_2O_3 , y que se muestra en la Sección 3.2.2 de este trabajo. Para los composites FLG/ Al_2O_3 , la contracción lineal es de un $19,27 \pm 0,14\%$. Así, el material compuesto presenta una contracción un 16,00% mayor con respecto al material monolítico. Una explicación para dicha diferencia pasa por la presencia, que se comprueba en el análisis microestructural, de las nanoplaquetas de grafeno preferentemente localizadas a lo largo de los granos de alúmina y sus bordes de grano, lo que impide, como también se demuestra en el apartado correspondiente, el crecimiento de grano en los composites. Si el porcentaje de adición fuese excesivo, se produciría una aglomeración de FLG y la formación durante el tratamiento térmico de estructuras y poros interconectados que perjudicarían la densificación. Al tenerse una adición ajustada y bien distribuida en la matriz de granos de alúmina, la presencia de nanoplaquetas de grafeno inhibe el crecimiento de grano pero no perjudica de manera notable la densificación, como prueban los valores de densidad alcanzados. La combinación de estos factores provoca que la contracción sea mayor para el material compuesto que para la alúmina monolítica.

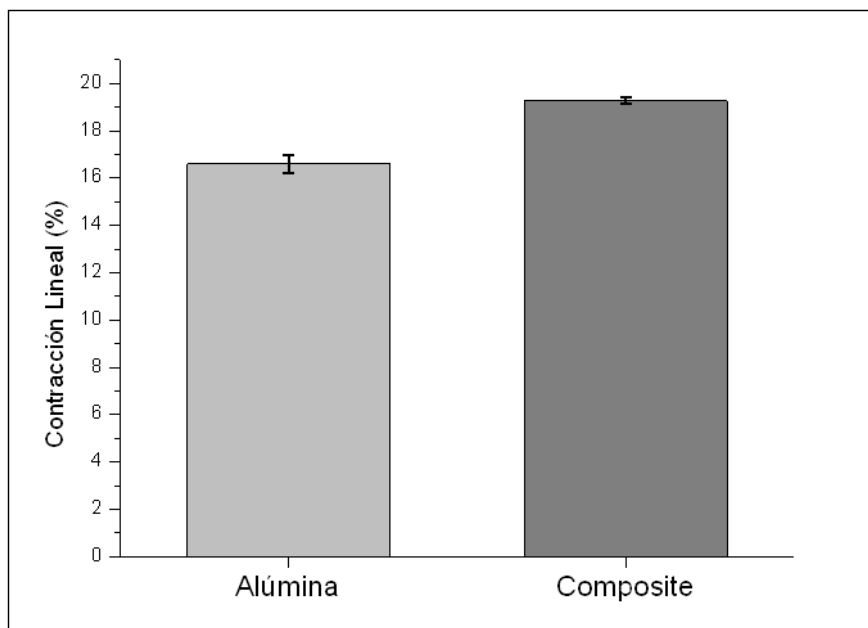


Fig. 4.63- Contracción lineal medida en las piezas de alúmina monolítica y en las de material compuesto, respectivamente.

4.4.2.2.3.3- Módulo de Young

Para la determinación del módulo elástico de los materiales estudiados se sigue el procedimiento de excitación por impulsos Buzz-O-Sonic descrito en la Sección 3.1.4.2.1. Se realizan medidas en 10 barras de material monolítico de referencia y otras tantas de composite, y se promedian los valores obtenidos. Los resultados se presentan en la Fig. 4.64:

Como se puede apreciar en la Fig. 4.64, los valores obtenidos son similares en ambos casos, con solo un 0,96% de diferencia. La alúmina monolítica presenta un módulo de Young de $339,53 \pm 26,42$ GPa, mientras que el material compuesto tiene un módulo elástico de $342,81 \pm 17,09$ GPa. Este resultado es un indicador de la ausencia notable de agregación y de la buena dispersión de las nanoplaquetas de grafeno en la matriz.

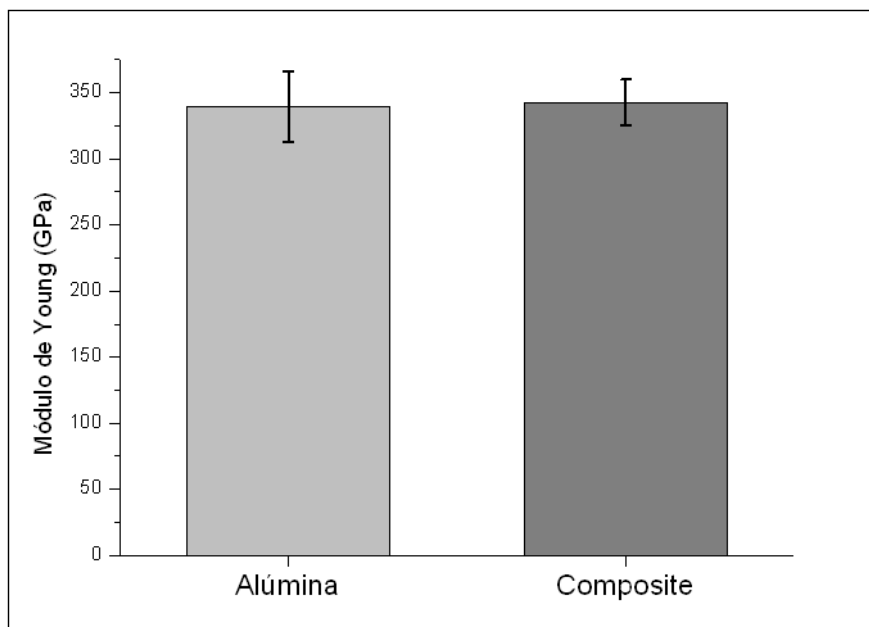


Fig. 4.64- Módulo elástico medido en las barras de alúmina de referencia y de material compuesto, respectivamente.

Estos hechos, sumados a la fuerte unión interfacial entre el FLG y los granos de alúmina, evitan la formación de redes interconectadas de nanoplaquetas de grafeno y los consiguientes defectos que supondrían en la estructura del material compuesto. Como ya se ha reportado [105], bajas adiciones de FLG en la alúmina, y un procesamiento adecuado que permita la consecución de una distribución homogénea de la fase reforzante, conllevan a evitar la formación de aglomerados y redes interconectadas de FLG, que supondrían una debilitación estructural del material compuesto por un exceso de defectos en el mismo.

4.4.2.2.3.4- Resistencia a flexión

La resistencia a flexión se determina tanto en las barras de alúmina de referencia como en las de composite de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 3.1.4.2.2 para el ensayo de flexión en 3 puntos. Una vez determinado su módulo elástico con el empleo de la técnica no destructiva de excitación por impulsos, las

mismas 10 barras de cada tipo de material se rompen a flexión en la máquina de ensayos. Se anota en cada caso la carga de rotura alcanzada, así como el diámetro de las barras en la zona de rotura. Como la distancia entre apoyos es conocida y constante para todos los ensayos con 30 mm, empleando la Eq. 3.24, se puede calcular la resistencia a flexión de cada barra. Los resultados se promedian, y se representa el valor alcanzado en la Fig. 4.65:

$$\sigma_f = \frac{8 \cdot F \cdot L}{\pi \cdot D^3} \quad [\text{Eq. 3.24}]$$

Donde: σ_f es la resistencia a flexión de la barra, F es la carga de rotura (en N), y L y D son la longitud entre apoyos y el diámetro de la muestra, respectivamente.

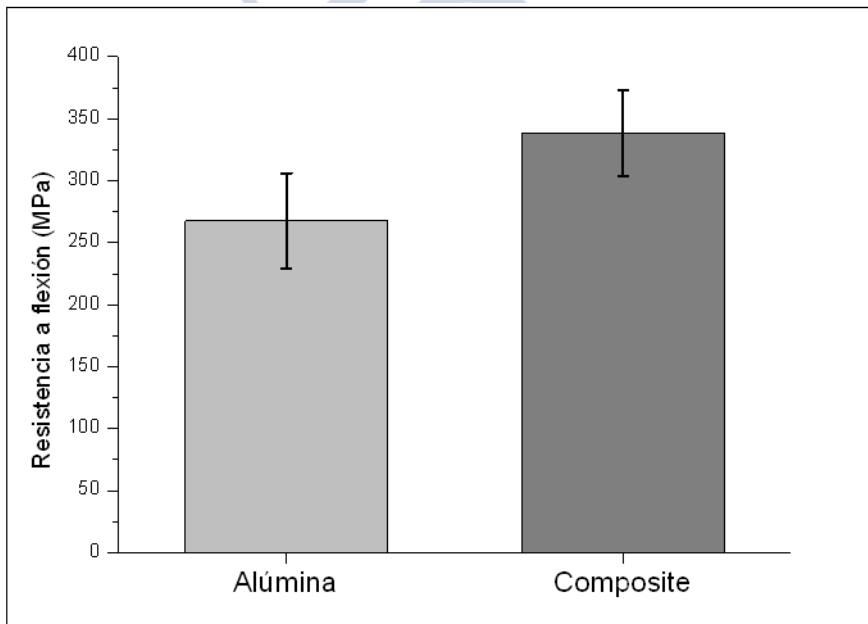


Fig. 4.65- Resistencia a flexión en tres puntos para las barras de alúmina y de composite ensayadas.

De manera usual, la eficiencia en el refuerzo de un nanofiller, como es el caso del FLG, en una matriz cerámica, está básicamente

determinada por las propiedades mecánicas del nanomaterial, la eficiencia en la transferencia de las cargas aplicadas en la interfase matriz-refuerzo y el nivel de dispersión del nanofiller en la matriz. En el caso de los composites FLG/ Al_2O_3 producidos y ensayados, las nanoplaquetas de grafeno, con un altísimo módulo de Young y elevada superficie específica se encuentran, como se ha podido comprobar, bien dispersadas en la matriz de alúmina, distribuyéndose preferentemente a lo largo de los bordes de grano, ayudando de esta manera a transferir desde la matriz las cargas a que se someten las piezas, o embebidos en los granos, reforzando así la matriz cerámica. Estos hechos contribuyen a un aumento significativo de la resistencia a flexión de los materiales compuestos producidos con respecto a la alúmina monolítica.

La alúmina presentó una resistencia a flexión de $267,7 \pm 38,5$ MPa, mientras que el valor alcanzado por los composites fue de $338,3 \pm 34,7$ MPa, lo que supone un aumento de un 26, 4%, y que se encuentra en consonancia con otros valores reportados para la sinterización convencional de composites grafeno/ Al_2O_3 , en rangos similares de adición de fase reforzante [110], [111]. El aumento de la resistencia mecánica a flexión del material compuesto no puede justificarse únicamente mediante la relación de Hall-Petch por la disminución del tamaño de grano, ni con una simple ley de mezclas para las nanoplaquetas embebidas en la matriz cerámica, lo que lleva a la asunción de que la alta densidad de interfases FLG-alúmina en el material, en las que los movimientos de dislocación son contenidos y bloqueados, es responsable del aumento de resistencia del composite.

4.4.2.2.3.5- Dureza

La dureza de los materiales estudiados se mide siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 3.1.4.2.3. Tanto para la alúmina monolítica como para el material compuesto, se realizan 10 medidas y se promedian los resultados obtenidos, de tal forma que se obtienen los valores que se muestran en la Fig. 4. 66:

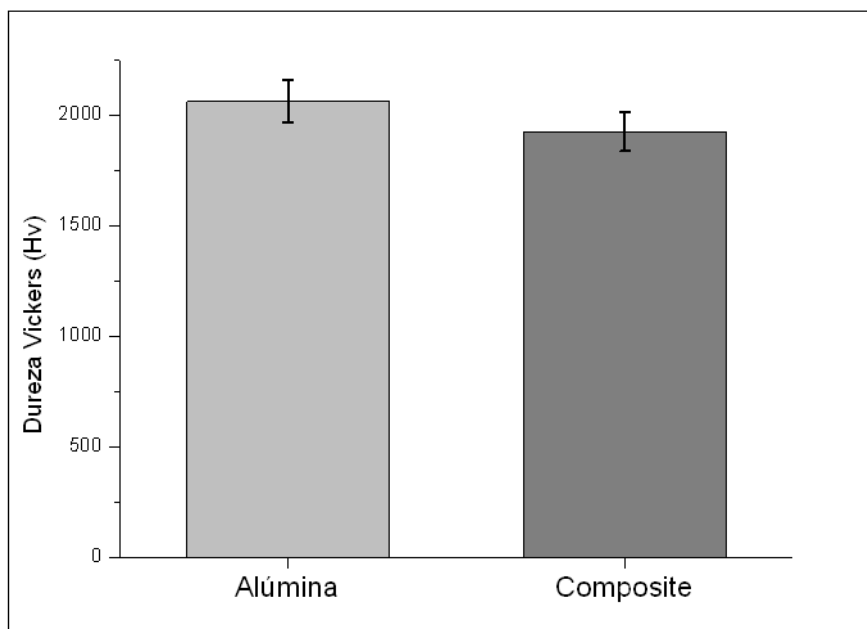


Fig. 4.66- Dureza Vickers medida en las piezas de alúmina y de composite ensayadas.

La alúmina de referencia presenta una dureza Vickers de $2064,9 \pm 96,9$ ($20,25 \pm 0,95$ GPa), mientras que el material compuesto ofrece un valor de $1928,2 \pm 88,7$ ($18,91 \pm 0,87$ GPa). El material compuesto manifiesta, por lo tanto, una disminución de la dureza de un 6,62 % con respecto a la alúmina monolítica, que se puede atribuir a la presencia de las nanoplaquetas de grafeno, preferentemente localizadas en los bordes de grano de la matriz y que facilitan la deformación a nivel local, dada su capacidad para deslizarse, tensarse o incluso desanclarse bajo las cargas que de tanto dentro como fuera del plano se le transmiten, lo que decrece la dureza del composite. Este efecto, sin embargo, se ve compensado por la disminución que el material compuesto presenta en su tamaño de grano con respecto a la alúmina monolítica. Una reducción del tamaño de grano, por sí misma, debería contribuir a mejorar la resistencia a la deformación plástica de acuerdo con la dependencia de Hall-Petch, y por lo tanto aumentando la dureza. La compensación de los dos efectos mencionados anteriormente es la razón por la cual, para bajos

porcentajes de adición de FLG en la matriz de alúmina, los valores de dureza del material monolítico y el composite son comparables, si bien prevalece el efecto de la presencia de las nanoplaquetas de grafeno en los bordes de grano, por lo que el valor de la dureza Vickers es inferior para el material compuesto.

4.4.2.2.3.6- Tenacidad de fractura

Las medidas de tenacidad de fractura se realizaron para comprobar cómo afecta la adición de nanoplaquetas de grafeno a la propagación de grietas en el composite. Siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.4.2.4, se indentan 10 muestras de barras de alúmina monolítica y otras tantas de composite, cuyo módulo elástico y dureza se han determinado también. Se realizan varias indentaciones en cada muestra para asegurar que, en la medida de las grietas en el microscopio SEM, se disponga al menos de una huella por espécimen en la que se aprecien grietas radiales bien definidas y con un patrón simétrico, como las que se pueden observar en la Fig. 4.67.

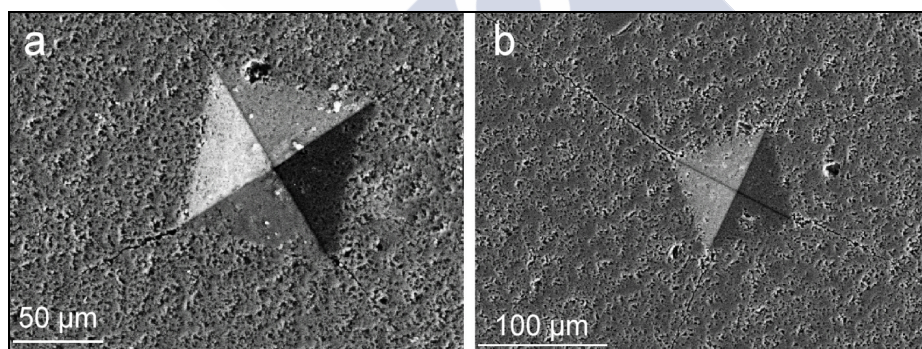


Fig. 4.67- Huellas de indentación para la obtención de la tenacidad de fractura en: a) un composite y b) alúmina monolítica. Pueden apreciarse las grietas radiales bien definidas y con patrón simétrico que nacen de los vértices de la huella, y como son más largas las grietas en el caso de la alúmina.

Realizadas las medidas de la longitud de las grietas, se emplea la Ecuación Eq. 3.26 para el cálculo de la tenacidad de fractura. El valor final para cada material se obtiene con el promedio de los 10 valores calculados de manera individual. Los resultados se pueden apreciar en la Fig. 4.67:

$$K_{IC} = \frac{\xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} P}{c^{3/2}} \quad [\text{Eq. 3.26}]$$

Donde: K_{IC} es la tenacidad de fractura, E es el módulo elástico de la muestra, H es la dureza Vickers (expresada en GPa), P es la carga aplicada y c es la longitud de las grietas radiales formadas por la indentación. ξ es un término adimensional que, para la ecuación 3.26, toma el valor de 0,016.

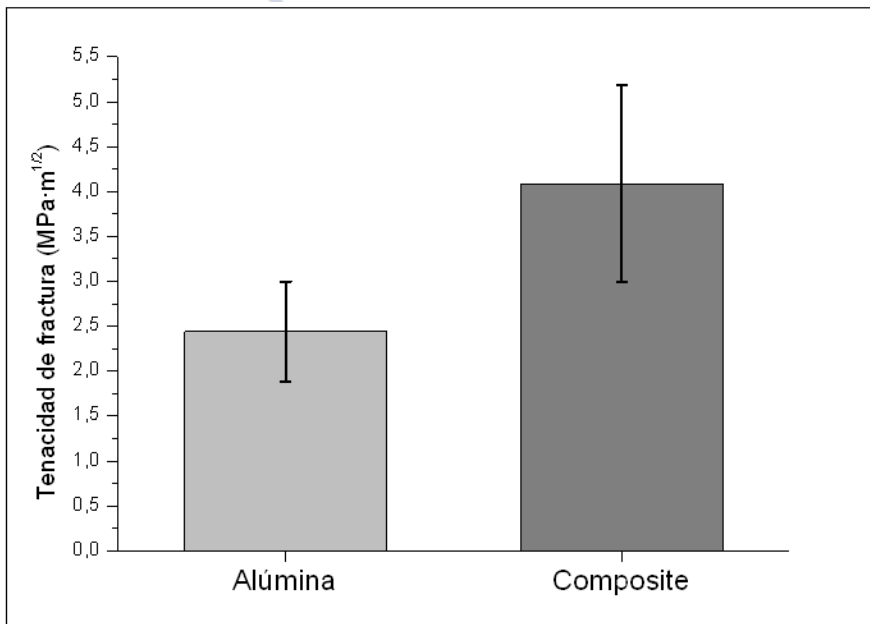


Fig. 4.68- Tenacidad de fractura determinada para la alúmina monolítica y el material compuesto.

La alúmina monolítica presenta un valor de la tenacidad de fractura (K_{IC}) de $2,44 \pm 0,56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, mientras que el composite tiene un valor para K_{IC} de $4,09 \pm 1,10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Esta notable diferencia supone un aumento de un 67,6%, superior a otros valores reportados para composites FLG/ Al_2O_3 con sinterización convencional y porcentajes comparables de fase reforzante [109]–[111].

El aumento detectado en la tenacidad de fractura se atribuye a los mecanismos de refuerzo que las nanoplaquetas de grafeno deben presentar en el material compuesto, y que se investigarán en la siguiente Sección.

Un resumen de todas las propiedades determinadas en los apartados anteriores tanto para la alúmina como para el nanocomposite, se presenta en la Tabla 4.33:

Tabla 4.33- Propiedades mecánicas determinadas para la alúmina monolítica y los composites FLG/Al₂O₃, con indicación de porcentaje de variación de la propiedad para el material compuesto con respecto a la alúmina.

Propiedad	Alúmina	Composite FLG/Al₂O₃	% variación frente a alúmina
Densidad aparente (g/cm ³)	3,75 ± 0,05	3,73 ± 0,07	- 0,53%
Densidad relativa (%)	95,0	95,3	+ 0,32%
Contracción lineal (%)	16,61 ± 0,38	19,27 ± 0,14	+ 16,00%
Módulo de Young (GPa)	339,53 ± 26,42	342,81 ± 17,09	+ 0,96%
Resistencia a flexión (MPa)	267,7 ± 38,5	338,3 ± 34,7	+ 26,4%
Dureza Vickers (H _V)	2064,9 ± 96,9	1928,2 ± 88,7	- 6,62%
Tenacidad de fractura (MPa·m ^{1/2})	2,44 ± 0,56	4,09 ± 1,10	+ 67,6%

4.4.2.2.4- Determinación de la microestructura y mecanismos de refuerzo

Para poder realizar un análisis microestructural de los materiales estudiados, con el objetivo de identificar los principales mecanismos de refuerzo presentes de entre los descritos en la Sección 2.3.3.6, y que ayuden a explicar los valores de las propiedades mecánicas presentados en la Sección 4.4.2.2.3 anterior, se observan muestras fracturadas de las barras de alúmina monolítica y de composite con el

microscopio FE-SEM (Sección 3.1.5.2). Además, para la identificación de las fases presentes en el material compuesto, se realiza un análisis DRX (Sección 3.1.5.1) del polvo molido del composite.

En la Fig. 4.69 se puede observar la microestructura vista en superficies fracturadas del nanocomposite y la alúmina monolítica, respectivamente. La adición de nanoplaquetas de grafeno a la matriz cerámica claramente inhibe el crecimiento de grano, lo que se puede atribuir al efecto de fijación que ejerce el FLG homogéneamente distribuido a lo largo de los bordes de grano cerámicos, dificultando el movimiento de las interfases y, por lo tanto, resultando en el refinamiento de la microestructura.

Tras realizar un grabado térmico a 1500 °C durante 30 minutos, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, de muestras tanto de alúmina como de composite, para facilitar la diferenciación de los bordes de grano, se utilizó el método de intersección de línea para determinar el tamaño de grano en los especímenes ensayados. Se obtuvo una reducción del tamaño medio de grano de un 25,3% en los materiales compuestos con relación a la alúmina monolítica.

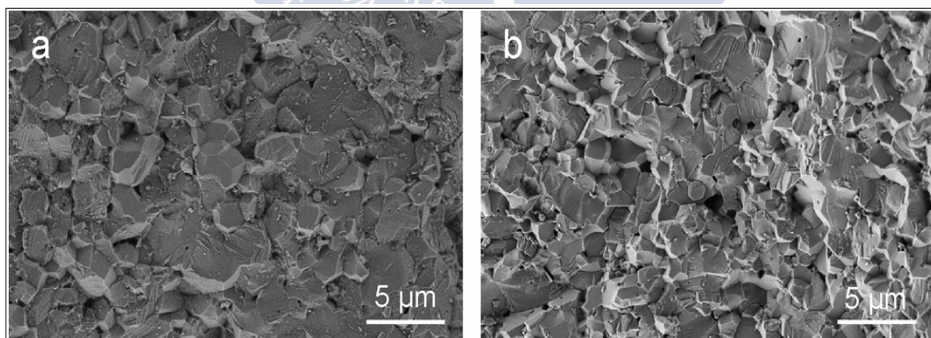


Fig. 4.69- Micrografía FE-SEM de superficies de fractura de muestras de: a) Alúmina monolítica y b) Composite FLG/Al₂O₃. Puede apreciarse a simple vista la reducción en el tamaño de grano en el nanocomposite, que se comprobó y cuantificó tras el grabado térmico de las superficies de fractura.

Tras moler una muestra de nanocomposite, se realizó una espectroscopía DRX sobre el polvo obtenido con el objeto de identificar las fases cristalinas presentes y detectar la presencia de especies que se hayan podido formar durante el tratamiento térmico a 1600 °C en atmósfera reductora. El difractograma obtenido se muestra en la Fig. 4.70:

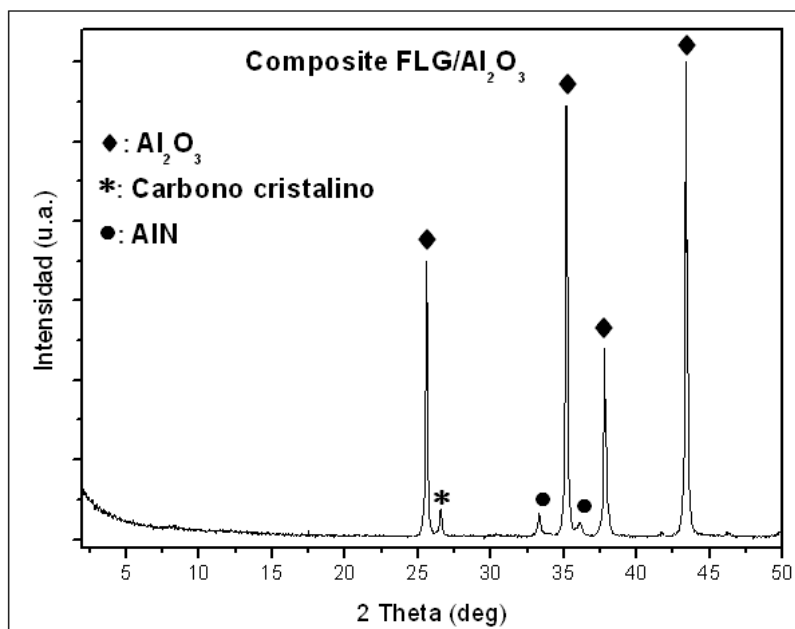


Fig. 4.70- Difractograma del polvo de composite sinterizado.

Los picos principales del difractograma de la Fig. 4.70, asociados con la presencia de alúmina, son claramente visibles a 25,6°, 35,1°, 37,8° y 43,4°. También se puede apreciar un pequeño pico grafitico (002) a 26,54°. Este pico permite inferir que la estructura grafitica se ha mantenido durante la sinterización, incluso cuando las nanoplaquetas de grafeno sufrieron, como se ha comprobado en el análisis Raman, cierto nivel de daño térmico. La presencia del pico (002) también implica que se ha producido una ligera reagregación del FLG, un hecho que se podrá confirmar con un análisis FE-SEM más detallado de la microestructura.

Una fase adicional, con picos de baja intensidad a $33,3^\circ$ y $36,1^\circ$, se identifica como nitruro de aluminio (AlN). Esta fase surge de la reacción entre el nitrógeno en la atmósfera del horno y la alúmina, por lo que se descarta que exista interacción con las nanoplaquetas de grafeno. De hecho, el nitruro de aluminio aparece en la superficie de las piezas de composite, y es visible en el difractograma tras moler las piezas y realizar el análisis DRX del polvo. Con un simple pulido de las piezas salidas del horno se podría eliminar esta fase.

No se detecta ninguna otra fase en el difractograma, por lo que se puede concluir que no ha existido ninguna reacción durante la sinterización en la que se haya visto envuelto el FLG, más allá, obviamente, de la destrucción parcial a la que ya se ha hecho referencia con motivo del daño térmico que sufren las nanoplaquetas de grafeno durante la sinterización convencional. Este daño térmico es por tanto, junto con el ligero daño a que se somete el FLG en el mezclado del polvo de partida del composite, el único que sufre la estructura de las nanoplaquetas de grafeno en todo el proceso productivo descrito en este trabajo.

Como se puede apreciar en la Fig. 4.71a), la microestructura de los composites es mayoritariamente uniforme, lo que en sí mismo es un indicador de que persiste una buena dispersión del FLG en la matriz de alúmina después de la sinterización de las piezas. No obstante, como se infiere del análisis DRX anterior y del estudio del espectro Raman del material compuesto, puede observarse cierto nivel de agregación de las nanoplaquetas de grafeno en los límites de grano, detectables en la Fig. 4.71b).

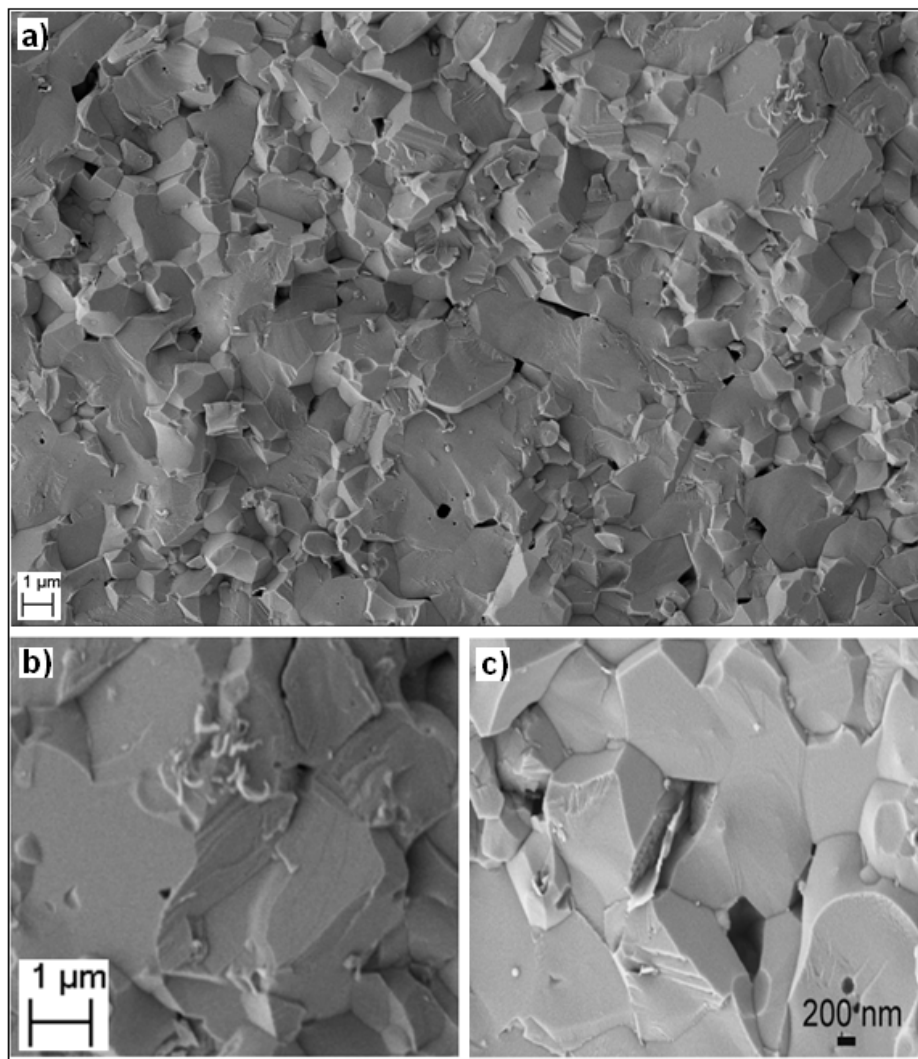


Fig. 4.71- Micrografías FE-SEM de: a) Visión general de la microestructura del material compuesto; b) Aumento de la zona de a) en la que se puede apreciar una aglomeración de FLG en un borde de grano de alúmina; c) Arrancamiento de una nanoplaqueta de grafeno en un composite, con huecos y FLG sobresaliente.

La presencia del FLG lleva a la creación de grandes áreas de contacto entre las nanoplaquetas y los granos de la matriz cerámica durante el tratamiento térmico. Estas áreas de contacto y las fricciones

que se generan en ellas cuando el material se somete a tensiones superiores a las de la unión interfacial FLG- Al_2O_3 , consumirán elevadas cantidades de energía durante la propagación de grieta, lo que conduce a la presencia de mecanismos de refuerzo como el puenteo y el arrancamiento (“pull-out”), que se manifiestan con la presencia de huecos y nanoplaquetas salientes en la estructura de la matriz (Fig. 4.71c)).

Además, la ruptura de las nanoplaquetas de grafeno consumirá una enorme cantidad de energía durante la propagación de las grietas, hasta el punto de poder detenerlas, como se observa en la Fig. 4.72a). Los mecanismos de refuerzo de puenteo, arrancamiento y detención de grieta, que pueden apreciarse en la Fig. 4.72b), junto con el ya mencionado refinamiento del tamaño de grano por la presencia del FLG, preferentemente ubicado a lo largo de los bordes de grano cerámicos, son los responsables de la mejora de las propiedades mecánicas de los composites fabricados en este trabajo con respecto a la alúmina monolítica.

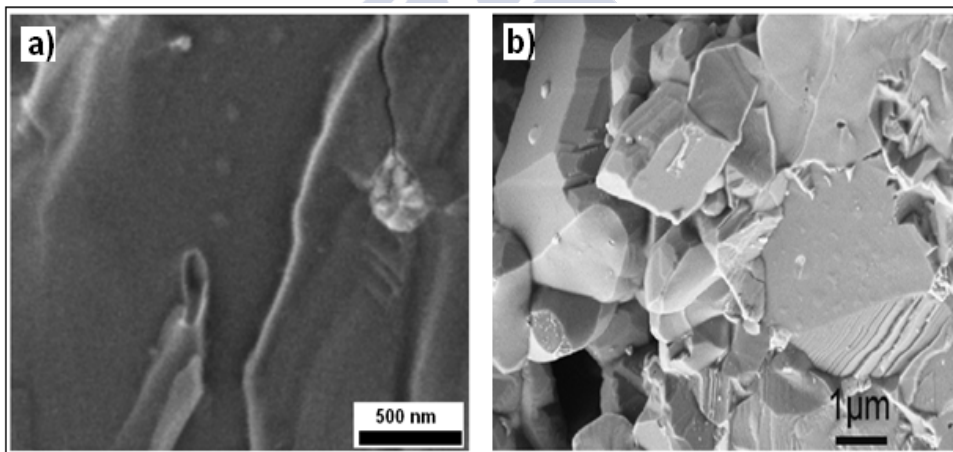


Fig. 4.72- Micrográficas FE-SEM de los mecanismos de refuerzo por FLG presentes en los composites fabricados: a) Detención de grieta al encontrarse en su avance con una pequeña aglomeración de nanoplaquetas de grafeno saliente en un grano de alúmina, y FLG parcialmente arrancado en el grano adyacente; b) Nanoplaquetas de grafeno visibles en los granos cerámicos, con presencia de los mecanismos de arrancamiento y puenteo de grieta.

Otro aspecto que se puede observar en la microestructura de los materiales compuestos (Fig. 4.71c) y Fig. 4.73) es que la presencia del FLG promueve el modo transgranular de propagación de grieta, lo que resulta en una combinación de mecanismos de fractura intergranular y transgranular, mientras que en la alúmina monolítica domina el mecanismo intergranular.

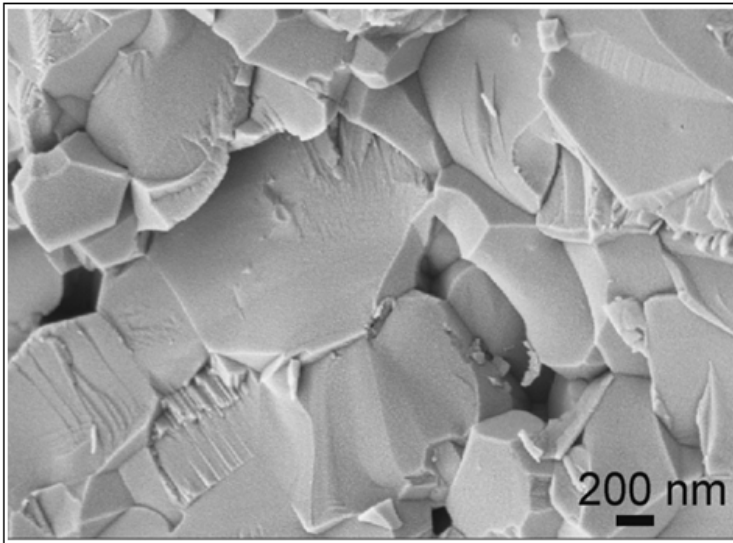
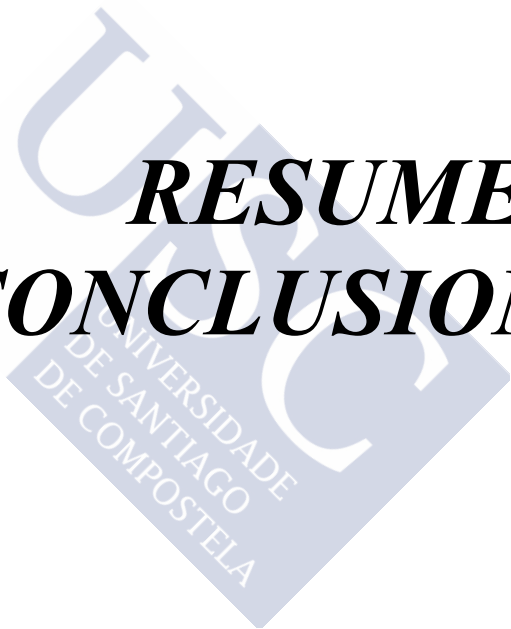


Fig. 4.73- Micrografía FE-SEM de un composite FLG/Al₂O₃ en la que se pueden apreciar las nanoplacas de grafeno distribuidas sobre los bordes de grano de la alúmina, con presencia importante del modo transgranular de propagación de grieta.

RESUMEN Y CONCLUSIONES





5- RESUMEN Y CONCLUSIONES

Tras el desarrollo del trabajo expuesto en los anteriores Capítulos de esta memoria, y a la vista de los objetivos planteados y de los resultados obtenidos, puede resumirse que:

- 1) Se han empleado cuatro métodos distintos de exfoliación de grafito, a saber, ultrasonificación de baja intensidad en baño, ultrasonificación de alta intensidad con sonda, ultradispersión, y molienda de atrición, para comprobar la viabilidad de los mismos a la hora de producir suspensiones de nanoplaquetas de grafeno en fase acuosa, con presencia de surfactante (dodecilsulfato sódico). Se puede concluir que todos los métodos son capaces de producir nanoplaquetas de grafeno en las condiciones aplicadas en este trabajo.
- 2) De entre los métodos estudiados y comparados, la sonicación en baño de ultrasonidos de baja intensidad ofrece suspensiones con la concentración más baja de FLG (0,14 g/l tras 14 horas de exfoliación), combinada con la menor tasa de producción (0,13 mg/h de promedio), de tal manera que se concluye que este método no es adecuado para la consecución del objetivo de fabricación de composites FLG/Al₂O₃ según los requerimientos planteados en este trabajo, incluso sin entrar a valorar la calidad de las nanoplaquetas producidas.
- 3) De entre los otros tres métodos de exfoliación, y en las condiciones planteadas en este trabajo, la molienda de atrición ofrece la mayor concentración de FLG (1,29 g/l tras 14 horas), seguida de la sonicación con sonda (1,03 g/l tras 14 horas) y la ultradispersión (0,26 g/l tras 14 horas). Sin embargo, para tiempos cortos de exfoliación, es la ultradispersión la que ofrece mayor concentración de nanoplaquetas, con 0,19 g/l tras 1 hora, seguida de la sonda de ultrasonidos, con 0,17 g/l y la molienda de atrición, con 0,08 g/l. En cuanto a tasas de producción, la ultradispersión permite obtener la tasa promedio más elevada, con 145,73 mg/h

de FLG, seguida de la molienda de atrición con 77,55 mg/h y la sonda de ultrasonidos, con 56,40 mg/h de nanoplaquetas de grafeno.

4) El análisis de la calidad del FLG producido, medida atendiendo al tamaño medio lateral de las nanoplaquetas, al número de monocapas de grafeno por nanoplaqueta y al nivel y tipo de defectos presentes en la red de grafeno, permite concluir que la ultradispersión y la sonda de ultrasonidos son los dos mejores métodos, de entre los estudiados, para la producción de suspensiones de FLG con concentraciones, tasas de producción y calidades adecuadas a la consecución del objetivo de obtención de nanoplaquetas de grafeno aptas para la fabricación de composites de matriz de alúmina. La ultradispersión es el método que ofrece una mejor calidad de FLG, con un tamaño lateral medio de 1,19 μm , 3 monocapas de grafeno como espesor medio y un ratio I_D/I_G de 0,19. La ultrasonificación con sonda le sigue, produciendo suspensiones de nanoplaquetas con un tamaño lateral medio de 0,98 μm , 5 monocapas de grafeno de espesor medio y un ratio I_D/I_G de 0,22. Por su parte, la calidad del FLG producido con la molienda de atrición se considera insuficiente por comparación con los anteriores, con un tamaño lateral medio de 0,54 μm , 5 monocapas de grafeno de espesor y un ratio I_D/I_G de 0,36.

5) Para aprovechar las ventajas de los dos mejores métodos estudiados, la ultradispersión y la ultrasonificación con sonda, se diseñó un método combinado que consta de cuatro horas de sonicación con sonda, seguidas de una hora de exfoliación por cizallamiento. Ese método combinado ofrece una concentración de FLG de 0,51 g/l tras 5 horas de exfoliación, un valor superior al que ofrecen cualquiera de los dos métodos individuales que lo componen en ese mismo período de aplicación. Adicionalmente, la tasa de producción que permite obtener este método combinado, de 50,61 mg/h es también superior a las que ofrecen, en 5 horas de exfoliación, tanto la sonda de ultrasonidos (39,55 mg/h) como la ultradispersión (37,86 mg/h). En cuanto a la

calidad de las nanoplaquetas de grafeno producidas, el método combinado permite obtener, en 5 horas totales de proceso, FLG con un tamaño lateral medio de $0,985\ \mu\text{m}$, un grosor medio de 7 monocapas de grafeno por nanoplaqueta y un ratio I_D/I_G de 0,22. Los resultados obtenidos con el método combinado permiten concluir que se trata de un procedimiento adecuado para la producción de suspensiones de FLG de cara a la producción de materiales compuestos con matriz de alúmina en las condiciones planteadas en este trabajo.

6) La caracterización de las nanoplaquetas de grafeno producidas en este trabajo se puede realizar fundamentalmente, debido a la sencillez y reproducibilidad de los métodos, empleando termogravimetría, espectroscopía de absorción UV-Vis, espectroscopía Raman, espectroscopía de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. El uso de estos procedimientos de caracterización permite la determinación de las características de concentración, tasas de producción, rendimientos y calidad del FLG necesarias para la comparación de los procesos de exfoliación estudiados en este trabajo.

7) Se estableció un procedimiento simple de obtención de composites cerámicos con matriz de alúmina y adición de nanoplaquetas de grafeno basado fundamentalmente en la mezcla directa del polvo cerámico con las suspensiones de nanoplaquetas de grafeno, seguida de la recuperación por centrifugación del polvo de material compuesto, su lavado para la eliminación del surfactante residual, su conformado por extrusión y su sinterización convencional en atmósfera de N_2 a $1600\ ^\circ\text{C}$. Se concluye que este proceso de fabricación de materiales compuestos FLG/ Al_2O_3 ofrece facilidades para su escalado de cara a una posible industrialización del procedimiento.

8) Se seleccionó, basándose en un estudio bibliográfico y en la realización de ensayos previos, un porcentaje de adición del 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno en el polvo de composite

antes de su conformado y sinterización. Se concluye que este porcentaje de adición inicial, debido al daño sufrido por el FLG en el procesamiento y tratamiento térmico, se corresponde con un porcentaje de nanoplaquetas de grafeno en el material compuesto final de, aproximadamente, un 0,37%.

9) Se realizó una caracterización del composite FLG/Al₂O₃ centrada en la determinación de la presencia y características de las nanoplaquetas de grafeno tanto en el polvo de composite crudo como en el material sinterizado y en la evaluación de las propiedades mecánicas del composite y su microestructura, con la determinación de los mecanismos de refuerzo del FLG en el sistema. Para ello se emplearon técnicas de termogravimetría, análisis elemental, espectroscopía Raman, espectroscopía de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y ensayos mecánicos de determinación del módulo de Young mediante excitación por impulsos, de la resistencia a flexión en tres puntos, de la dureza Vickers por microindentación y de la tenacidad de fractura por indentación.

10) Se determinó que los materiales compuestos FLG/Al₂O₃ presentan, tras ser sinterizados, una microestructura homogénea con nanoplaquetas de calidad adecuada bien dispersas y principalmente distribuidas en los bordes de grano, presentando el FLG mecanismos de refuerzo de puenteo, arrancamiento y detención de grieta, además de promover un refinamiento del tamaño de grano. Estos mecanismos promocionan una mejora de las propiedades mecánicas, con un aumento de la resistencia a flexión de un 26,4% y un aumento de la tenacidad de fractura de un 67,6% frente a la alúmina de referencia procesada en idénticas condiciones. La mejora de la resistencia a flexión es consecuente con los valores encontrados en la bibliografía para la sinterización convencional de composites FLG/Al₂O₃ a niveles similares de adición de fase reforzante, mientras que el aumento determinado en la tenacidad de fractura es superior a los valores reportados

para condiciones asimilables de procesamiento y adiciones de FLG.

11) A la vista de los resultados se concluye que existe, con los procedimientos detallados en este trabajo, la viabilidad de obtención de suspensiones de nanoplaquetas de grafeno en fase acuosa en cantidades suficientes y con la calidad adecuada para la fabricación, mediante el proceso escalable desarrollado, de composites de matriz de alúmina con propiedades mecánicas mejoradas con respecto al material monolítico.





BIBLIOGRAFÍA





6- BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. D. Callister, P. Molera Solà, y M. J. Anglada Gomila, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Reverté, 1996.
- [2] A. Pearson, «Aluminum Oxide (Alumina), Activated», en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [3] L. K. Hudson, C. Misra, A. J. Perrotta, K. Wefers, y F. S. Williams, «Aluminum Oxide», en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [4] F. Habashi, «Bayer's Process for Alumina Production: A Historical Perspective», *Bull Hist Chem*, n.º 17/18, pp. 15-21, 1995.
- [5] T. L. Anderson, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*, 3rd ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
- [6] R. O. Ritchie, «Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 103, n.º 1, pp. 15-28, ago. 1988.
- [7] R. O. Ritchie, «The conflicts between strength and toughness», *Nat. Mater.*, vol. 10, n.º 11, pp. 817-822, oct. 2011.
- [8] O. L. Ighodaro y O. I. Okoli, «Fracture Toughness Enhancement for Alumina Systems: A Review», *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, n.º 3, pp. 313-323, may 2008.
- [9] L. Dejonghe y M. Rahaman, «4.1 Sintering of Ceramics», en *Handbook of Advanced Ceramics*, vol. I, Elsevier, 2003, pp. 187-264.
- [10] A. Lakshmanan, *Sintering of ceramics: new emerging techniques*. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- [11] C. Baudin y J.S. Moya, «Sinterización en Estado Sólido», *Bol Soc Esp Ceram Vidr*, vol. 22, n.º 3, pp. 133-143.
- [12] J. Frenkel, «Viscous Flow of Crystalline Bodies Under the Action of Surface Tension», *J Phys USSR*, vol. 9, n.º 5, pp. 385-391, 1945.
- [13] G. C. Kuczynski, «Study of the Sintering of Glass», *J. Appl. Phys.*, vol. 20, n.º 12, pp. 1160-1163, dic. 1949.

- [14] R.L. Coble, «Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models», *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n.º 5, pp. 787-792, 1961.
- [15] P.W. Voorhees, «The Theory of Ostwald Ripening», *J. Stat. Phys.*, vol. 38, n.º 1/2, pp. 231-252, 1985.
- [16] L. D. Landau, E. M. Lifšic, L. P. Pitaevskij, y L. D. Landau, *Statistical physics, Part 1*, 3. ed. Amsterdam [u.a]: Elsevier [u.a.], 2008.
- [17] K. S. Novoselov y A. K. Geim, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Science*, vol. 306, n.º 5696, pp. 666-669, oct. 2004.
- [18] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, y P. Kim, «Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene», *Nature*, vol. 438, n.º 7065, pp. 201-204, nov. 2005.
- [19] B. Sun, «Formulation of 2D Graphene Deformation Based on Chiral-Tube Base Vectors», *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1-7, 2010.
- [20] P. R. Wallace, «The Band Theory of Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 71, n.º 9, pp. 622-634, may 1947.
- [21] H. P. Boehm, R. Setton, y E. Stumpp, «Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds», *Carbon*, vol. 24, n.º 2, pp. 241-245, 1986.
- [22] H. Fernández-Morán, «Single Crystals of Graphite and Mica as Specimen Support for Electron Microscopy», *J. Appl. Phys.*, vol. 31, n.º 10, p. 1844, 1960.
- [23] P. Yu, S. E. Lowe, G. P. Simon, y Y. L. Zhong, «Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, n.º 5-6, pp. 329-338, oct. 2015.
- [24] Y. Hernandez *et al.*, «High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n.º 9, pp. 563-568, sep. 2008.
- [25] X. Chen, L. Zhang, y S. Chen, «Large area CVD growth of graphene», *Synth. Met.*, vol. 210, pp. 95-108, dic. 2015.
- [26] A. Narita *et al.*, «Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons», *Nat. Chem.*, vol. 6, n.º 2, pp. 126-132, dic. 2013.

- [27] M. Yi y Z. Shen, «A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 22, pp. 11700-11715, 2015.
- [28] W. A. de Heer *et al.*, «Epitaxial graphene», *Solid State Commun.*, vol. 143, n.º 1-2, pp. 92-100, jul. 2007.
- [29] J. L. Tedesco *et al.*, «Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n.º 22, p. 222103, may 2010.
- [30] J. Eriksson *et al.*, «The influence of substrate morphology on thickness uniformity and unintentional doping of epitaxial graphene on SiC», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n.º 24, p. 241607, jun. 2012.
- [31] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, y A. C. Ferrari, «Production and processing of graphene and 2d crystals», *Mater. Today*, vol. 15, n.º 12, pp. 564-589, dic. 2012.
- [32] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, y S. Seal, «Graphene based materials: Past, present and future», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, n.º 8, pp. 1178-1271, oct. 2011.
- [33] K. R. Paton *et al.*, «Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids», *Nat. Mater.*, vol. 13, n.º 6, pp. 624-630, abr. 2014.
- [34] K. I. Bolotin *et al.*, «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene», *Solid State Commun.*, vol. 146, n.º 9-10, pp. 351-355, jun. 2008.
- [35] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, y J. Hone, «Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene», *Science*, vol. 321, n.º 5887, pp. 385-388, jul. 2008.
- [36] B. Z. Jang y A. Zhamu, «Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review», *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n.º 15, pp. 5092-5101, ago. 2008.
- [37] S. Chen *et al.*, «Thermal conductivity of isotopically modified graphene», *Nat. Mater.*, vol. 11, n.º 3, pp. 203-207, ene. 2012.
- [38] R. R. Nair *et al.*, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene», *Science*, vol. 320, n.º 5881, pp. 1308-1308, jun. 2008.
- [39] P. Blake *et al.*, «Making graphene visible», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n.º 6, p. 063124, ago. 2007.

- [40] Z. H. Ni *et al.*, «Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy», *Nano Lett.*, vol. 7, n.º 9, pp. 2758-2763, sep. 2007.
- [41] F. Tuinstra y J. L. Koenig, «Raman Spectrum of Graphite», *J. Chem. Phys.*, vol. 53, n.º 3, pp. 1126-1130, ago. 1970.
- [42] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, y R. L. McCreery, «Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra», *Chem. Mater.*, vol. 2, n.º 5, pp. 557-563, sep. 1990.
- [43] A. C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects», *Solid State Commun.*, vol. 143, n.º 1-2, pp. 47-57, jul. 2007.
- [44] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, y T. M. Loehr, «Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites», *Solid State Commun.*, vol. 39, n.º 2, pp. 341-344, jul. 1981.
- [45] Tan, Andrew, «Optimization of Chemical Vapor Deposition Grown Graphene», Linfield College, 2014.
- [46] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, y L. P. Biró, «Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy», *Carbon*, vol. 46, n.º 11, pp. 1435-1442, sep. 2008.
- [47] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, y S. Roth, «The structure of suspended graphene sheets», *Nature*, vol. 446, n.º 7131, pp. 60-63, mar. 2007.
- [48] P. Blake *et al.*, «Graphene-Based Liquid Crystal Device», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 6, pp. 1704-1708, jun. 2008.
- [49] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, y A. Zettl, «Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 11, pp. 3582-3586, nov. 2008.
- [50] D. Wei y Y. Liu, «Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications», *Adv. Mater.*, vol. 22, n.º 30, pp. 3225-3241, ago. 2010.
- [51] L. Qin, S. Liang, X. Tan, y A. Pan, «Zn₂SnO₄/graphene composites as anode materials for high performance lithium-ion batteries», *J. Alloys Compd.*, vol. 692, pp. 124-130, ene. 2017.

- [52] J.-G. Ren *et al.*, «Silicon-Graphene Composite Anodes for High-Energy Lithium Batteries», *Energy Technol.*, vol. 1, n.º 1, pp. 77-84, ene. 2013.
- [53] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene», *Nat. Mater.*, vol. 6, n.º 3, pp. 183-191, mar. 2007.
- [54] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, y Y. S. Kang, «Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review», *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 1, pp. 52-71, feb. 2010.
- [55] M. Segal, «Selling graphene by the ton», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n.º 10, pp. 612-614, oct. 2009.
- [56] Grand View Research, *Graphene Market Size And Trend Analysis By Product (Nanoplatelets, Oxide), By Application (Electronics, Composites, Energy), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, Rest of the World), And Segment Forecasts, 2014 - 2025*, 1ª. San Francisco, CA: Grand View Research, 2016.
- [57] R. Janot y D. Guérard, «Ball-milling: the behavior of graphite as a function of the dispersal media», *Carbon*, vol. 40, n.º 15, pp. 2887-2896, 2002.
- [58] J. . Huang, «HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling», *Acta Mater.*, vol. 47, n.º 6, pp. 1801-1808, abr. 1999.
- [59] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, y G. Chen, «Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling», *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n.º 28, p. 5817, 2010.
- [60] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. K. Taylor, J. Röhr, y W. Peukert, «Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination», *Carbon*, vol. 48, n.º 11, pp. 3196-3204, sep. 2010.
- [61] V. León *et al.*, «Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine», *Chem. Commun.*, vol. 47, n.º 39, p. 10936, 2011.
- [62] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, y J. N. Coleman, «Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery», *Langmuir*, vol. 26, n.º 5, pp. 3208-3213, mar. 2010.

- [63] M. Lotya *et al.*, «Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n.º 10, pp. 3611-3620, mar. 2009.
- [64] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, y J. N. Coleman, «High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 6, pp. 3155-3162, jun. 2010.
- [65] C. Yeon, S. J. Yun, y K.-S. Lee, «High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution», *Carbon*, vol. 83, pp. 136-143, mar. 2015.
- [66] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, y R. B. Kaner, «Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets», *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n.º 9, p. 974, 2005.
- [67] A. A. Green y M. C. Hersam, «Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation», *Nano Lett.*, vol. 9, n.º 12, pp. 4031-4036, dic. 2009.
- [68] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, y J. N. Coleman, «Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation», *Carbon*, vol. 50, n.º 2, pp. 470-475, feb. 2012.
- [69] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, y R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide», *Chem Soc Rev*, vol. 39, n.º 1, pp. 228-240, 2010.
- [70] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, y J. M. D. Tascón, «Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents», *Langmuir*, vol. 24, n.º 19, pp. 10560-10564, oct. 2008.
- [71] N. I. Kovtyukhova *et al.*, «Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations», *Chem. Mater.*, vol. 11, n.º 3, pp. 771-778, mar. 1999.
- [72] V. Georgakilas *et al.*, «Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications», *Chem. Rev.*, vol. 116, n.º 9, pp. 5464-5519, may 2016.

- [73] S. Eigler y A. M. Dimiev, «Functionalization and Reduction of Graphene Oxide», en *Graphene Oxide*, A. M. Dimiev y S. Eigler, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 175-229.
- [74] S. Eigler, S. Grimm, M. Enzelberger-Heim, P. Müller, y A. Hirsch, «Graphene oxide: efficiency of reducing agents», *Chem. Commun.*, vol. 49, n.º 67, p. 7391, 2013.
- [75] S. Hun, «Thermal Reduction of Graphene Oxide», en *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, S. Mikhailov, Ed. InTech, 2011.
- [76] M. Zhou *et al.*, «Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films», *Chem. - Eur. J.*, vol. 15, n.º 25, pp. 6116-6120, jun. 2009.
- [77] O. Ö. Ekiz, M. Ürel, H. Güner, A. K. Mizrak, y A. Dâna, «Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 5, n.º 4, pp. 2475-2482, abr. 2011.
- [78] H. C. Schniepp *et al.*, «Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 17, pp. 8535-8539, may 2006.
- [79] M. J. McAllister *et al.*, «Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite», *Chem. Mater.*, vol. 19, n.º 18, pp. 4396-4404, sep. 2007.
- [80] H.-B. Zhang, J.-W. Wang, Q. Yan, W.-G. Zheng, C. Chen, y Z.-Z. Yu, «Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 14, p. 5392, 2011.
- [81] C.-J. Shih *et al.*, «Bi- and trilayer graphene solutions», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, n.º 7, pp. 439-445, jun. 2011.
- [82] S. K. Sadrnezhad, S. Mahshid, B. Hashemi, y Z. A. Nemati, «Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n.º 4, pp. 1308-1316, abr. 2006.
- [83] B. Scrosati y J. Garche, «Lithium batteries: Status, prospects and future», *J. Power Sources*, vol. 195, n.º 9, pp. 2419-2430, may 2010.
- [84] H. Liu y Q. Xue, «The tribological properties of TZP-graphite self-lubricating ceramics», *Wear*, vol. 198, n.º 1-2, pp. 143-149, oct. 1996.

- [85] A. Gangopadhyay y S. Jahanmir, «Friction and Wear Characteristics of Silicon Nitride-Graphite and Alumina-Graphite Composites©», *Tribol. Trans.*, vol. 34, n.º 2, pp. 257-265, ene. 1991.
- [86] M. L. T. Guo y C.-Y. A. Tsao, «Tribological behavior of self-lubricating aluminium/SiC/graphite hybrid composites synthesized by the semi-solid powder-densification method», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, n.º 1, pp. 65-74, ene. 2000.
- [87] D. Frattini, G. Accardo, C. Ferone, y R. Cioffi, «Fabrication and characterization of graphite-cement composites for microbial fuel cells applications», *Mater. Res. Bull.*, vol. 88, pp. 188-199, abr. 2017.
- [88] A. M. Bondar y I. Iordache, «Carbon/ceramic composites designed for electrical application», *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, pp. 631-637, 2006.
- [89] A. Nieto, A. Bisht, D. Lahiri, C. Zhang, y A. Agarwal, «Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review», *Int. Mater. Rev.*, vol. 62, n.º 5, pp. 241-302, jul. 2017.
- [90] P. Miranzo, M. Belmonte, y M. I. Osendi, «From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.º 12, pp. 3649-3672, sep. 2017.
- [91] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, y R. S. Ruoff, «Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors», *Nano Lett.*, vol. 7, n.º 7, pp. 1888-1892, 2007.
- [92] L. Hao, H. Song, L. Zhang, X. Wan, Y. Tang, y Y. Lv, «SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 369, n.º 1, pp. 381-387, mar. 2012.
- [93] G. Yi *et al.*, «One-Step Synthesis of Hierarchical Micro-Mesoporous SiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Adsorption of Aqueous Cr(VI)», *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 1-10, 2017.
- [94] L. S. Walker, V. R. Marotto, M. A. Rafiee, N. Koratkar, y E. L. Corral, «Toughening in Graphene Ceramic Composites», *ACS Nano*, vol. 5, n.º 4, pp. 3182-3190, abr. 2011.
- [95] L. Kvetková, A. Duszová, P. Hvizdoš, J. Dusza, P. Kun, y C. Balázs, «Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si₃N₄ composites», *Scr. Mater.*, vol. 66, n.º 10, pp. 793-796, may 2012.

- [96] C. Ramirez, V. Leborán, F. Rivadulla, P. Miranzo, y M. I. Osendi, «Thermopower and hall effect in silicon nitride composites containing thermally reduced graphene and pure graphene nanosheets», *Ceram. Int.*, vol. 42, n.º 9, pp. 11341-11347, jul. 2016.
- [97] Y. Yang, B. Li, C. Zhang, S. Wang, K. Liu, y B. Yang, «Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 644, pp. 90-95, sep. 2015.
- [98] M. Micháľková, M. Kašiarová, P. Tatarko, J. Dusza, y P. Šajgalík, «Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n.º 14, pp. 3291-3299, nov. 2014.
- [99] Z. E. Yin, H. Zhang, Y. R. Kang, J. M. Feng, y Y. L. Li, «Fabrication of Graphene/Zirconia Nanocomposite by Mixing Graphite Oxide and Zirconia Nanopowders and Pressureless Sintering», *Key Eng. Mater.*, vol. 512-515, pp. 65-68, jun. 2012.
- [100] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. P. Singh, A. Kaan Kalkan, y S. P. Harimkar, «Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites», *Ceram. Int.*, vol. 39, n.º 6, pp. 6637-6646, ago. 2013.
- [101] A. Nieto, D. Lahiri, y A. Agarwal, «Graphene NanoPlatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 582, pp. 338-346, oct. 2013.
- [102] C. C. Rudolf, B. Eranezhuth, B. Boesl, y A. Agarwal, «(Ta,Nb)C composites formed with graphene nanoplatelets by spark plasma sintering», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.º 12, pp. 3781-3790, sep. 2017.
- [103] P. Miranzo *et al.*, «In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.º 10, pp. 1665-1674, sep. 2013.
- [104] T. He, J. Li, L. Wang, J. Zhu, y W. Jiang, «Preparation and Consolidation of Alumina/Graphene Composite Powders», *Mater. Trans.*, vol. 50, n.º 4, pp. 749-751, 2009.

- [105] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý, y M. J. Reece, «Graphene reinforced alumina nano-composites», *Carbon*, vol. 64, pp. 359-369, nov. 2013.
- [106] J. Liu, H. Yan, y K. Jiang, «Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites», *Ceram. Int.*, vol. 39, n.º 6, pp. 6215-6221, ago. 2013.
- [107] C. F. Gutierrez-Gonzalez *et al.*, «Wear behavior of graphene/alumina composite», *Ceram. Int.*, vol. 41, n.º 6, pp. 7434-7438, jul. 2015.
- [108] R. Benavente *et al.*, «Fast route to obtain Al₂O₃-based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering», *Mater. Res. Bull.*, vol. 64, pp. 245-251, abr. 2015.
- [109] A. R. Kamali, J. Feighan, y D. J. Fray, «Towards large scale preparation of graphene in molten salts and its use in the fabrication of highly toughened alumina ceramics», *Faraday Discuss*, vol. 190, pp. 451-470, 2016.
- [110] J. Liu *et al.*, «Graphene–Alumina Nanocomposites with Improved Mechanical Properties for Biomedical Applications», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n.º 4, pp. 2607-2616, feb. 2016.
- [111] H. J. Kim *et al.*, «Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture- and Wear-Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix», *Sci. Rep.*, vol. 4, jun. 2014.
- [112] J. Zhu, H. M. Wong, K. W. K. Yeung, y S. C. Tjong, «Spark Plasma Sintered Hydroxyapatite/Graphite Nanosheet and Hydroxyapatite/Multiwalled Carbon Nanotube Composites: Mechanical and in Vitro Cellular Properties», *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, n.º 4, pp. 336-341, abr. 2011.
- [113] L. Zhang *et al.*, «A tough graphene nanosheet/hydroxyapatite composite with improved in vitro biocompatibility», *Carbon*, vol. 61, pp. 105-115, sep. 2013.
- [114] Y. Zhao *et al.*, «Microstructure and anisotropic mechanical properties of graphene nanoplatelet toughened biphasic calcium phosphate composite», *Ceram. Int.*, vol. 39, n.º 7, pp. 7627-7634, sep. 2013.

- [115] J. Liu, H. Yan, M. J. Reece, y K. Jiang, «Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n.º 16, pp. 4185-4193, dic. 2012.
- [116] J. Silvestre, N. Silvestre, y J. de Brito, «An Overview on the Improvement of Mechanical Properties of Ceramics Nanocomposites», *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1-13, 2015.
- [117] A. Centeno *et al.*, «Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.º 15-16, pp. 3201-3210, dic. 2013.
- [118] T. Cygan *et al.*, «Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites», *Ceram. Int.*, vol. 43, n.º 8, pp. 6180-6186, jun. 2017.
- [119] Y.-F. Chen, J.-Q. Bi, C.-L. Yin, y G.-L. You, «Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites», *Ceram. Int.*, vol. 40, n.º 9, pp. 13883-13889, nov. 2014.
- [120] I. Ahmad, «Multilayer Graphene (MLG)-Reinforced Al₂O₃ Nanocomposites Fabricated by High-frequency Induction-heat Sintering Technology», *Manuf. Sci. Technol.*, vol. 3, n.º 4, pp. 98-105, 2015.
- [121] B. Partoens y F. M. Peeters, «From graphene to graphite: Electronic structure around the K point», *Phys. Rev. B*, vol. 74, n.º 7, ago. 2006.
- [122] M. Klintenberg, S. Lebègue, C. Ortiz, B. Sanyal, J. Fransson, y O. Eriksson, «Evolving properties of two-dimensional materials: from graphene to graphite», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n.º 33, p. 335502, ago. 2009.
- [123] S. Stankovich *et al.*, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon*, vol. 45, n.º 7, pp. 1558-1565, jun. 2007.
- [124] K. F. Kelly y W. E. Billups, «Synthesis of Soluble Graphite and Graphene», *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n.º 1, pp. 4-13, ene. 2013.
- [125] Ayesha Kausar, «Composites of Sulfonated Polystyrene-block-Poly (ethylene-ran-butylene)-block-Polystyrene and Graphite-Polyoxometalate: Preparation, Thermal and Electrical Conductivity», *Int. J. Mater. Chem.*, vol. 5, n.º 4, pp. 85-90, 2015.

- [126] B. C. Brodie, «On the Atomic Weight of Graphite», *Philos. Trans. - R. Soc. Lond.*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [127] L. Staudenmaier, «Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure», *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, n.º 2, pp. 1481-1487, may 1898.
- [128] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n.º 6, pp. 1339-1339, mar. 1958.
- [129] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed. Burlington, MA: Academic Press, 2011.
- [130] J. N. Coleman, «Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n.º 23, pp. 3680-3695, dic. 2009.
- [131] W.-W. Liu, B.-Y. Xia, X.-X. Wang, y J.-N. Wang, «Exfoliation and dispersion of graphene in ethanol-water mixtures», *Front. Mater. Sci.*, vol. 6, n.º 2, pp. 176-182, jun. 2012.
- [132] S. Wang, M. Yi, y Z. Shen, «The effect of surfactants and their concentration on the liquid exfoliation of graphene», *RSC Adv*, vol. 6, n.º 61, pp. 56705-56710, 2016.
- [133] Y. Arao y M. Kubouchi, «High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication», *Carbon*, vol. 95, pp. 802-808, dic. 2015.
- [134] K. R. Paton y J. N. Coleman, «Relating the optical absorption coefficient of nanosheet dispersions to the intrinsic monolayer absorption», *Carbon*, vol. 107, pp. 733-738, oct. 2016.
- [135] H. M. Santos, C. Lodeiro, y J.-L. Capelo-Martnez, «The Power of Ultrasound», en *Ultrasound in Chemistry*, J.-L. Capelo-Martnez, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1-16.
- [136] T. Kimura, «Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 3, n.º 3, pp. S157-S161, nov. 1996.
- [137] X. Chen, J. F. Dobson, y C. L. Raston, «Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride», *Chem. Commun.*, vol. 48, n.º 31, p. 3703, 2012.
- [138] J. M. Hughes, D. Aherne, y J. N. Coleman, «Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional

- solutes and to incorporate dipolar interactions», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, n.º 6, pp. 4483-4491, mar. 2013.
- [139] A. T. Utomo, M. Baker, y A. W. Pacek, «Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor–stator mixer», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 86, n.º 12, pp. 1397-1409, dic. 2008.
- [140] N. Stehr, «Recent developments in stirred ball milling», *Int. J. Miner. Process.*, vol. 22, n.º 1-4, pp. 431-444, abr. 1988.
- [141] R. W. Rydin, D. Maurice, y T. H. Courtney, «Milling dynamics: Part I. Attritor dynamics: Results of a cinematographic study», *Metall. Trans. A*, vol. 24, n.º 1, pp. 175-185, ene. 1993.
- [142] T. J. Jenczewski, «The grinding of organic dyestuffs», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 50, n.º 1, pp. 59-65, feb. 1972.
- [143] J. A. Herbst y J.L. Sepulveda, «Fundamentals of fine and ultrafine grinding in a stirred ball mill», *Proc. Int. Powder Bulk Solids Handl. Conf. Chic. IL*, pp. 452-470, 1978.
- [144] M.-W. Gao, K. S. E. Forssberg, y K. R. Weller, «Power predictions for a pilot scale stirred ball mill», *Int. J. Miner. Process.*, vol. 44-45, pp. 641-652, mar. 1996.
- [145] H. Forster, «UV/VIS Spectroscopy», en *Molecular Sieves, Science and Technology*, vol. 4, H. Karge y J. Weitkamp, Eds. Springer, 2004, pp. 337-426.
- [146] C. V. Raman y K. S. Krishnan, «A New Type of Secondary Radiation», *Nature*, vol. 121, n.º 3048, pp. 501-502, mar. 1928.
- [147] Pérez Pueyo, Rosanna, «Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos», Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- [148] C. Yuen, W. Zheng, y Z. Huang, «Improving surface-enhanced Raman scattering effect using gold-coated hierarchical polystyrene bead substrates modified with postgrowth microwave treatment», *J. Biomed. Opt.*, vol. 13, n.º 6, p. 064040, 2008.
- [149] W. Smykatz-Kloss, «Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis», en *Differential Thermal Analysis*, vol. 11, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1974, pp. 1-2.
- [150] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, y D. B. Marshall, «A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture

Toughness: I, Direct Crack Measurements», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n.º 9, pp. 533-538, sep. 1981.

[151] W. L. Bragg, «The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Cristal», *Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. XVII, n.º 1, pp. 43-57, 1912.

[152] T. D. Dao y H. M. Jeong, «Graphene prepared by thermal reduction–exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene», *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 651-657, oct. 2015.

[153] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene», *Phys. Rep.*, vol. 473, n.º 5-6, pp. 51-87, abr. 2009.

[154] A. Eckmann *et al.*, «Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy», *Nano Lett.*, vol. 12, n.º 8, pp. 3925-3930, ago. 2012.

[155] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, y J. N. Coleman, «Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents», *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n.º 13, pp. 5422-5428, abr. 2011.

[156] Z. Tu *et al.*, «Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition», *Carbon*, vol. 73, pp. 252-258, jul. 2014.

[157] A. C. Ferrari *et al.*, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n.º 18, oct. 2006.

[158] L. Wang, L. Zhang, y M. Tian, «Effect of expanded graphite (EG) dispersion on the mechanical and tribological properties of nitrile rubber/EG composites», *Wear*, vol. 276-277, pp. 85-93, feb. 2012.

[159] R. Su, S. F. Lin, D. Q. Chen, y G. H. Chen, «Study on the Absorption Coefficient of Reduced Graphene Oxide Dispersion», *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n.º 23, pp. 12520-12525, jun. 2014.

[160] Doran, P.M., *Bioprocess Engineering Principles*. Academic, 1995.

[161] K. Markandan, J. K. Chin, y M. T. T. Tan, «Recent progress in graphene based ceramic composites: a review», *J. Mater. Res.*, vol. 32, n.º 01, pp. 84-106, ene. 2017.

- [162] C. Ramirez y M. I. Osendi, «Toughening in ceramics containing graphene fillers», *Ceram. Int.*, vol. 40, n.º 7, pp. 11187-11192, ago. 2014.
- [163] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad, y Y. Zhu, «Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n.º 1, pp. 179-186, ene. 2015.
- [164] P. Rutkowski, L. Stobierski, D. Zientara, L. Jaworska, P. Klimczyk, y M. Urbanik, «The influence of the graphene additive on mechanical properties and wear of hot-pressed Si₃N₄ matrix composites», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n.º 1, pp. 87-94, ene. 2015.
- [165] M. Belmonte, C. Ramírez, J. González-Julián, J. Schneider, P. Miranzo, y M. I. Osendi, «The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics», *Carbon*, vol. 61, pp. 431-435, sep. 2013.
- [166] M. Kostecki *et al.*, «Structural and mechanical aspects of multilayer graphene addition in alumina matrix composites—validation of computer simulation model», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n.º 16, pp. 4171-4179, dic. 2016.
- [167] B. Lee, M. Y. Koo, S. H. Jin, K. T. Kim, y S. H. Hong, «Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process», *Carbon*, vol. 78, pp. 212-219, nov. 2014.
- [168] J.W. Lee, I. Radu, y M. Alexe, «Oxidation behavior of AlN substrate at low temperature», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 13, pp. 131-137, 2002.



BIBLIOGRAFÍA GENERADA





7- BIBLIOGRAFÍA GENERADA

[A comparative study on different aqueous-phase graphite exfoliation methods for few-layer graphene production and its application in alumina matrix composites](#)

Fidel del Río , Mónica G. Boado , Adrián Rama, Francisco Guitián
Instituto de Cerámica de Galicia, Universidade de Santiago de
Compostela, 15782, Santiago de Compostela, Spain







En esta tesis doctoral, se han comparado cuatro métodos diferentes, a saber, molienda de atrición, ultradispersión por cizallamiento, sonicación en baño de baja potencia y sonicación con sonda, empleados para la exfoliación de grafito en fase acuosa y asistida por surfactante. La concentración, rendimientos y tasa de producción de las nanoplaquetas de grafeno fueron determinadas para cada método a diferentes tiempos de exfoliación, y la calidad de las mismas se estableció empleando espectroscopía Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Se infirió de los resultados que un método combinado formado por sonicación con sonda y exfoliación por cizallamiento ofrece el mejor balance entre calidad y cantidad de nanoplaquetas de grafeno ("Few-Layer Graphene, FLG) para tiempos de procesamiento relativamente cortos (< 6 h). Las dispersiones de nanoplaquetas producidas con este método combinado se utilizaron para fabricar nanocomposites FLG/ Al_2O_3 mediante mezclado en molino de bolas y extrusión, seguida de sinterización convencional. Se estudió la influencia de la adición de FLG en la microestructura y propiedades mecánicas de los composites, observándose mejoras del 26, 4% y el 67,6% en resistencia a flexión y tenacidad de fractura, respectivamente, y una disminución del tamaño de grano de un 25,3%.